

UNTERSUCHUNG STRUKTURELLER NAHORDNUNG
IM AMORPHEN SUPRALEITENDEN

LEGIERUNGSSYSTEM $(\text{MO}_{0.6}\text{RU}_{0.4})_{100-X}\text{B}_X$
AN KALT-KONDENSIERTEN FILMEN UND

METALLISCHEN GLÄSERN MITTELS TIEFTEMPERATUR-
IONENBESTRAHLUNG UND ISOTHERMER RELAXATION

von

LEONHARD SÖLDNER

aus

SCHWAIG

1984

Diss. Erlangen

1984 № 355

UNTERSUCHUNG STRUKTURELLER NAHORDNUNG
IM AMORPHEN SUPRALEITENDEN
LEGIERUNGSSYSTEM $(\text{MO}_{0.6}\text{RU}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$
AN KALT-KONDENSIERTEN FILMEN UND
METALLISCHEN GLÄSERN MITTELS TIEFTEMPERATUR-
IONENBESTRAHLUNG UND ISOTHERMER RELAXATION

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

LEONHARD SÖLDNER

aus

SCHWAIG

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 16.07.1984

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Professor Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatter:

Professor Dr. G. Saemann-Ischenko
Physikalisches Institut

Zweitberichterstatter:

Professor Dr. K. Heinz
Institut für Angewandte Physik

INHALTSVERZEICHNIS

<u>A. EINLEITUNG</u>	1
<u>B. THEORETISCHE ASPEKTE</u>	7
I. Struktur amorpher Metalle	7
1. Struktureller Aufbau und Strukturmodelle	7
2. Strukturuntersuchungen	12
3. Thermische Stabilität	17
3.1 Relaxation	17
3.2 Defekte in der amorphen Struktur	18
3.3 Kristallisation	20
II. Herstellung amorpher Metalle	22
1. Bildungs- und Stabilitätskriterien	22
2. Präparationsverfahren	25
III. Physikalische Eigenschaften amorpher Metalle	28
1. Mechanische Eigenschaften	28
2. Elektrische Transporteigenschaften	29
2.1 Diffraktions-(Ziman)-Modell	31
2.1.1 Einfache Metalle	31
2.1.2 Übergangsmetalle	34
2.2 Methode von Belitz, Götze und Schirmacher	36
3. Supraleitung	37
3.1 Kritische Temperatur	37
3.2 Kritische Felder	41

C. EXPERIMENTELLER TEIL

44

I. Herstellung und Eigenschaften der $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Proben 44

1. Probenherstellung 44
 - 1.1 Dünnfilmpräparation 45
 - 1.2 Präparation aus der Schmelze abgeschreckter Bänder 48
2. Struktur- und Stöchiometriebestimmung 49
 - 2.1 Röntgenbeugung 49
 - 2.2 Kombinierte Rückstreu- und Rückstoßanalyse, Augerelektronenspektroskopie 53
3. Experimentell ermittelte Meßgrößen, Fehlerbetrachtung 56
4. Charakterisierung des Ausgangszustands der Proben; Abhängigkeit physikalischer Parameter von der Bor-konzentration und den Präparationsbedingungen 59
 - 4.1 Elektrischer Widerstand 59
 - 4.2 Supraleitende Parameter 63
 - 4.3 Einfluß der Präparationsbedingungen 68

II. Tieftemperaturbestrahlungs- und Relaxationsexperimente 69

1. Überblick über die Bestrahlungsapparatur 69
2. Probenmontage 72
3. Defektstruktur bei Schwerionenbestrahlung 74
4. Beschreibung der Relaxationsexperimente 76

D. ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER BESTRAHLUNGS- UND RELAXATIONSEXPERIMENTE

78

I. $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Dünnfilme 78

1. Bestrahlung und Erholung ungetemperter (as-prepared) Filme 78

1.1 Elektrischer Widerstand	78
1.2 Supraleitung	88
i) Kritische Temperatur, Übergangsbreite	88
ii) Magnetfeldmessungen	92
2. Wärmebehandlung von $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Filmen	94
2.1 Röntgenanalyse	94
2.2 Elektrische Leitfähigkeit	96
2.3 Supraleitende Sprungtemperatur	99
3. Bestrahlung und Ausheilverhalten relaxierter $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Filme	101
II. Aus der Schmelze abgeschreckte $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Gläser	107
III. Tieftemperaturbestrahlung von $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{10}\text{B}_{20}$ und $\text{Fe}_{20}\text{Zr}_{80}$ (bzw. $\text{Fe}_{24}\text{Zr}_{76}$) Gläsern	112
1. $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{10}\text{B}_{20}$	112
2. $\text{Fe}_{20}\text{Zr}_{80}$ bzw. $\text{Fe}_{24}\text{Zr}_{76}$	113
<u>E. ZUSAMMENFASSUNG</u>	116
<u>F. LITERATURVERZEICHNIS</u>	121



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546206_0074

A. EINLEITUNG

Bereits die ersten systematischen Untersuchungen der supraleitenden Eigenschaften amorpher Metalle durch Buckel und Hilsch (1954) haben gezeigt, daß die elektronische Struktur eines Festkörpers durch das Fehlen einer langreichweitigen Ordnung stark geändert werden kann. So wird z.B. amorphes Wismut bei etwa 6K supraleitend, während Wismut im kristallinen Zustand überhaupt keinen supraleitenden Phasenübergang aufweist. Die von Buckel und Hilsch untersuchten amorphen Schichten wurden durch Aufdampfen einfacher Metalle auf heliumkalte Substrate hergestellt. Allerdings erwiesen sich diese amorphen Filme als thermisch instabil. So kristallisiert z.B. amorphes Bi bereits beim Aufwärmen auf etwa 20K. Collver und Hammond (1973) analysierten die Abhängigkeit der supraleitenden Übergangstemperatur von der Valenzelektronenkonzentration pro Atom (e/a -Verhältnis) in amorphen Legierungen aus 4d und 5d Übergangsmetallen. Dabei stellten sie jedoch fest, daß nur einige wenige amorphe Übergangsmetallverbindungen, die ebenfalls auf heliumkalte Substrate kondensiert wurden, bis Raumtemperatur aufgeheizt werden konnten, ohne vorher auszukristallisieren. Die kritischen Temperaturen dieser Verbindungen zeigen eine breite Verteilung über der Valenzelektronenzahl mit einem Maximum bei $e/a \approx 6.5$.

Außer durch kalte Kondensation aus der Gasphase können amorphe Metalle auch durch rasches Abschrecken der Schmelze präpariert werden (Klement (1960)). Solche metallischen Legierungen, die aus der Flüssigkeit abgeschreckt wurden und bei denen die amorphe Struktur auch bei Raumtemperatur stabil bleibt, werden gewöhnlich als metallische Gläser bezeichnet. Im Jahre 1975 wurde erstmalig von Johnson und Mitarbeitern (1975) auch über das Auftreten von Supraleitung in metallischen Gläsern berichtet (La-Au System). Das Interesse an den amorphen Metallen ist mit der Entdeckung dieser bei Raumtemperatur stabilen Verbindungen aus verschiedenen Gründen wieder stark gestiegen:

Diese Substanzklasse eignet sich ideal zum Studium physikalischer Eigenschaften der stark gestörten kondensierten Materie. In den metallischen Gläsern liegt gewissermaßen bei Raumtemperatur die Struktur der Schmelze vor. Man spricht deshalb oft auch von "eingefrorenen Schmelzen". Vom Theoretiker verlangt diese Verbindungsklasse ein Abgehen von der Translationsinvarianz des Kristallgitters, auf der zum größten Teil die herkömmlichen Theorien der Festkörperphysik basieren. Zur Beschreibung des amorphen Zustands müssen daher neue Theorien entwickelt werden. Vom technologischen Standpunkt aus sind die oft recht außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften der metallischen Gläser besonders hervorzuheben (für zusammenfassende Übersichtsartikel siehe z.B. Güntherodt (1977), Gilman (1975), Chen (1980)). Bisweilen treten Werkstoffeigenschaften in völlig ungewohnten Kombinationen auf. So besitzen z.B. viele metallische Gläser Zugfestigkeiten, die mit herkömmlichen Stählen durchaus konkurrieren können, diese bisweilen sogar übertreffen. Auf der anderen Seite sind diese amorphen Legierungen jedoch unerwartet duktil. Man findet in dieser Substanzklasse magnetisch extrem weiche Ferromagneten mit geringen Koerzitivkräften, die mechanisch aber dennoch als sehr hart bezeichnet werden müssen. Das Fehlen von Versetzungen im gewöhnlichen Sinn macht metallische Gläser auch korrosionsbeständiger als ihre kristallinen Gegenstücke. Außerdem erfordert die Herstellung metallischer Gläser keine technologisch aufwendigen Prozesse wie Walzen, Ziehen, Schmieden oder Tempern. Dies wirkt stark kostendämpfend und senkt den Energieverbrauch bei der Herstellung erheblich.

In amorphen Metallen wirkt in gewisser Weise jedes Atom als Streuzentrum für die Leitungselektronen. Aufgrund der daraus resultierenden geringen mittleren freien Weglängen besitzen amorphe Supraleiter geringe Kohärenzlängen ($\sim 5\text{nm}$), d.h. der supraleitende Ordnungsparameter kann auf sehr kurzen Abständen variieren. Auf der anderen Seite sind die Eindringtiefen eines äußeren Magnetfelds recht groß ($0,5\text{--}1\mu\text{m}$). Supraleitende metallische Gläser sind daher in der Regel extreme Typ-II Supraleiter mit relativ hohem oberem kritischen Feld B_{c2} . Bei Übergangstemperaturen bis zu ma-

ximal etwa 10K werden nicht-kristalline Legierungen deshalb auch für die technologische Anwendung in der Supraleitung interessant. Zumal wenn man bedenkt, daß abgesehen von den Nb-Ti Legierungen fast alle kristallinen Hochtemperatur- und Hochfeldsupraleiter, wie die A15- oder Chevrelphasen, mechanisch extrem spröde und daher nur schwer verarbeitbar sind. Darüber hinaus verlieren diese komplizierten, kristallinen Verbindungen ihre ausgezeichneten supraleitenden Eigenschaften recht rasch, wenn sie einer Bestrahlung mit hochenergetischen Teilchen ausgesetzt sind. Demgegenüber erwartet man wegen des Fehlens der langreichweitigen Ordnung bei metallischen Gläsern in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften eine weitgehende Strahlenresistenz. In den letzten Jahren wurden zur Klärung dieser Frage bereits mehrere Bestrahlungsexperimente an nicht supraleitenden metallischen Gläsern durchgeführt (z.B. Lesueur (1975), Doi (1978), Hillairet (1980), Klaumünzer (1982)). Es gibt aber nur wenige Arbeiten, die sich mit bestrahlungsinduzierten Strukturveränderungen und deren Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften supraleitender amorpher Metalle befassen (Kramer (1979), Bieger (1980)). Zudem gestaltet sich eine zusammenfassende Interpretation dieser Bestrahlungsexperimente wegen der beträchtlichen Unterschiede in den untersuchten Substanzen, in deren Präparation, in den Bestrahlungsbedingungen und in den gemessenen physikalischen Größen äußerst schwierig. Bestrahlungsexperimente an amorphem $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ sind hier aufgrund der für metallische Gläser außergewöhnlich günstigen supraleitenden Eigenschaften dieses Systems (Johnson (1979)) von besonderem Interesse.

Der größte Nachteil für die technologische Anwendung amorpher Supraleiter besteht in ihren geringen kritischen Stromdichten. Dies ist als Folge der ausgeprägten strukturellen Homogenität anzusehen. Hier kann man jedoch versuchen durch den Einbau von zusätzlichen Pinningzentren in die amorphe Matrix das stromtragende Verhalten des Supraleiters zu verbessern. Diese zusätzlichen Pinningzentren können z.B. aus kleinen kristallinen Bereichen bestehen (Clemens (1980)). In diesem Zusammenhang ist es auch interessant, wie sich das Pinningverhalten eines metal-

lischen Glases bei Bestrahlung verändert.

Das Fehlen der langreichweitigen Ordnung besagt, daß über Entfernungen groß gegen den Atomabstand keine Korrelation mehr zwischen den einzelnen Atomen des Festkörpers besteht. Aufgrund des festen Atomdurchmessers existiert jedoch auch in der amorphen Struktur eine gewisse Nahordnung, die allerdings auf einige wenige Koordinationsschalen um ein Aufatom beschränkt ist. Neben dieser strukturellen Nahordnung kann es auch zu kurzreichweitigen Korrelationen zwischen den verschiedenen Atomsorten einer amorphen Verbindung kommen, d.h. es kann sich auch eine chemische Nahordnung ausbilden. Eine der grundlegenden Fragen im Bezug auf das Verständnis des nicht-kristallinen Zustands besteht somit darin, inwieweit die physikalischen Eigenschaften amorpher Verbindungen von dieser Nahordnung bestimmt oder beeinflusst werden. Da Informationen über die Nahordnung mit direkten experimentellen Methoden nur schwer zu erhalten sind, liegt es nahe, die Auswirkung einer Veränderung der kurzreichweitigen Ordnung auf meßbare physikalische Parameter zu studieren. Darin besteht das eigentliche Ziel dieser Arbeit. Eine kontinuierliche Modifikation der Nahordnung wird hierbei erzielt durch die Bestrahlung mit hochenergetischen Schwerionen und durch eine Wärmebehandlung (isotherme Relaxation) der Proben bei höheren Temperaturen, die jedoch genügend weit unterhalb der Kristallisationstemperatur liegen müssen.

Durch D.C. Magnetronspütern auf stickstoffgekühlte Saphirsubstrate wurden supraleitende, amorphe Dünnschichten des Legierungssystems $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ im Konzentrationsbereich $0 < x < 35$ hergestellt. Die Struktur der Filme wurde durch Röntgenbeugung, ihre stöchiometrische Zusammensetzung durch kombinierte Rückstreu- und Rückstoßanalyse bestimmt. Zur weiteren Charakterisierung der Proben wurden der spezifische Widerstand als Funktion der Temperatur bis etwa 900K und die supraleitenden Phasenübergänge mit und ohne äußerem Magnetfeld bis maximal 6 Tesla gemessen.

Dünnschichten dieses Systems wurden bei Temperaturen unter 30K mit 20 MeV Schwefelionen (S) bis zu Dosen von $7 \cdot 10^{15}$ S/cm² bestrahlt und anschließend mit einer Haltezeit von 10 min bei jeder Ausheiltemperatur isochron bis Raumtemperatur erholt. Dabei wurde der Tieftemperaturwiderstand $\rho_{LT} = \rho(25K)$, die supraleitende Übergangstemperatur T_c , die Übergangsbreite T_ϕ und die Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes bis zur gegebenen Meßgrenze von 6 Tesla in Abhängigkeit von der Ionendosis bzw. der Ausheiltemperatur ermittelt.

Durch einstündiges Tempern im Vakuum bei Temperaturen bis 650°C wurden amorphe (Mo_{0.6}Ru_{0.4})₈₂B₁₈ Filme bis zu verschiedenen Graden relaxiert. Nach dem Anlassen wurden der Raum- und Tieftemperaturwiderstand, die Temperaturabhängigkeit von ρ und die supraleitenden Parameter T_c , T_ϕ und $B_{c2}(T)$ bestimmt. Um die Reversibilität von Bestrahlung und Relaxation zu zeigen, wurden bei unterschiedlichen Temperaturen ausgelagerte Filme mit Schwefelionen bei tiefen Temperaturen bestrahlt.

Zur vergleichenden Gegenüberstellung der Bestrahlungseffekte in gesputterten, amorphen Dünnschichten und aus der Schmelze abgeschreckten metallischen Gläsern desselben Systems wurden zudem nach dem Melt-Spinning Verfahren hergestellte (Mo_{0.6}Ru_{0.4})₈₂B₁₈ Bänder mit 25 MeV Sauerstoff bestrahlt. Aus diesen Ergebnissen werden Rückschlüsse auf (mögliche) präparativ-bedingte Unterschiede in der Struktur gezogen.

Um zu untersuchen, inwieweit sich die bei (Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{100-x}B_x gewonnenen Ergebnisse auch auf andere Systeme (z.B. auch Metall-Metall Systeme) übertragen lassen, wurden schließlich flüssig-abgeschreckte Fe₇₀Ni₁₀B₂₀ Bänder mit 15 MeV Heliumionen und Fe₂₀Zr₈₀ bzw. Fe₂₄Zr₇₆ Gläser mit 25 (20) MeV Sauerstoffionen - ebenfalls bei tiefen Temperaturen - bestrahlt. Bei der nicht supraleitenden Fe₇₀Ni₁₀B₂₀ Legierung war man vor allem auch am Einfluß einer Teilchenbestrahlung auf deren Kristallisationsverhalten interessiert.

Im Teil B dieser Arbeit soll zunächst auf einige theoretische Aspekte wie die Struktur, die Herstellung, den elektrischen Widerstand und die Supraleitung amorpher Verbindungen eingegangen werden. Im experimentellen Teil C werden die Herstellung und Charakterisierung der Proben und der Einfluß der Präparationsbedingungen beschrieben. Außerdem wird die Durchführung der Bestrahlungs- und Relaxationsexperimente dargelegt. Im Teil D werden dann die Ergebnisse der Bestrahlung und Wärmebehandlung dargestellt und diskutiert. Die Arbeit wird mit einer zusammenfassenden Darstellung der wichtigsten Ergebnisse abgeschlossen.

B. THEORETISCHE ASPEKTE

I. Struktur amorpher Metalle

1. Struktureller Aufbau und Strukturmodelle

Im thermodynamisch stabilen Zustand ist die Struktur der Metalle bzw. der Legierungen gekennzeichnet durch einen (abgesehen von Gitterfehlern) streng periodischen Kristallaufbau. Im kristallinen Festkörper besteht eine dreidimensionale periodische Anordnung der Atome. Die räumliche Lage der Atome bzw. Ionen wird bestimmt durch drei linear unabhängige Translationsvektoren. Die Kristallstruktur kann vollständig durch die Angabe der Symmetrieelemente und den chemischen Aufbau der sogenannten Elementarzelle beschrieben werden.

Der amorphe Festkörper ist durch das Fehlen dieser langreichweitigen Ordnung (Long Range Order) im Atomgefüge charakterisiert. Über Abstände groß gegen den Atomdurchmesser bestehen keine Korrelationen mehr zwischen den räumlichen Lagen der einzelnen Atome des Festkörpers. Die Anordnung der Bauteilchen in amorphen Strukturen ist für große Abstände völlig regellos, d.h. es existiert auch keine wohldefinierte Koordinationszahl mehr. Allerdings sorgt der feste Atomdurchmesser der beteiligten Ionen dafür, daß sich eine gewisse strukturelle Nahordnung (Short Range Order) um ein Aufatom ausbildet. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse zwischen den verschiedenen Atomen einer amorphen Verbindung existiert darüber hinaus in der amorphen Struktur gegebenenfalls auch eine chemische Nahordnung. Allerdings sind diese Nahordnungsphänomene auf einige wenige Koordinationsschalen beschränkt.

Da die Abstandsstatistik zwischen den Atomen für große Abstände kugelsymmetrisch ist, liegt es nahe, die amorphe Struktur durch die mittlere Zahl der Atome im Abstand r um ein Aufatom zu beschreiben. Wenn $\rho(r)$ die Dichte der Atome angibt, erhält man

somit für die mittlere Zahl der Teilchen, die sich in einer Kugelschale der Dicke dr mit Radius r um ein Aufatom befinden:

$$\begin{aligned} \text{Zahl der Teilchen in Kugelschale } r \dots r+dr &= \rho(r) 4\pi r^2 dr \\ &=: \text{RDF}(r) dr \end{aligned} \quad (\text{Gl. 1})$$

Diese Verknüpfung dient gewissermaßen als Definition für die radiale Verteilungsfunktion $\text{RDF}(r)$ (Radial Distribution Function), die die gebräuchlichste Beschreibung der amorphen Struktur darstellt (z.B. Cargill (1975)). Da $\rho(r)$ für große Abstände in eine mittlere Dichte ρ_0 übergeht, wird an Stelle der radialen Verteilungsfunktion oft die sogenannte reduzierte Verteilungsfunktion $G(r)$ angegeben:

$$G(r) := 4\pi r (\rho(r) - \rho_0) \quad (\text{Gl. 2})$$

Abb. 1 zeigt als typisches Beispiel für die Struktur metallischer Gläser, die aus einem Metall und einem Nichtmetall (Metalloid) aufgebaut sind, die reduzierte radiale Verteilungsfunktion von $(\text{W}_{0.5}\text{Ru}_{0.5})_{80}\text{B}_{20}$ (Williams (1979)). Im periodischen System liegt Wolfram in der gleichen Spalte aber eine Reihe unter Molybdän, besitzt also die gleiche Valenzelektronenzahl wie Mo. Man kann somit davon ausgehen, daß die radialen Verteilungsfunktionen der $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Gläser der in Abb. 1 gezeigten gleichen.

Für mehrkomponentige Systeme setzt sich die radiale Verteilungsfunktion aus den partiellen Dichten $\rho_{ij}(r)$ zusammen. Diese Funktionen geben an, wieviele Atome der Sorte j pro Volumeneinheit sich im Mittel um ein Aufatom der Sorte i im Abstand r befinden, d.h. bei einer n -komponentigen Substanz gilt:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n w_{ij} \rho_{ij}(r) \quad (\text{Gl. 3})$$

Die Gewichtungsfaktoren w_{ij} hängen hierbei von der stöchiometrischen Zusammensetzung des Systems ab. Wird $\rho(r)$ aus Streuexperimenten bestimmt (siehe hierzu B.I.2.), so muß die zusätzliche

Abhängigkeit der Gewichtungsfaktoren von den unterschiedlichen atomaren Formfaktoren der beteiligten Komponenten berücksichtigt werden.

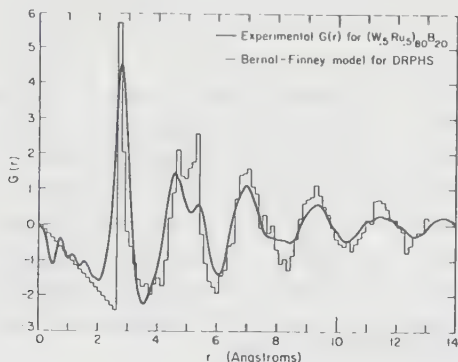


Abb. 1: Reduzierte radiale Verteilungsfunktion für das metallische Glas $(W_{0.5}Ru_{0.5})_{80}B_{20}$. Das eingezeichnete Histogramm gibt zum Vergleich das Ergebnis eines DRPHS-Modells wieder (aus Williams (1979)).

Die Strukturmodelle für amorphe Festkörper kann man in zwei prinzipiell verschiedene Klassen einteilen – in diskontinuierliche und in kontinuierliche Beschreibungsweisen. Zum diskontinuierlichen Typ zählen in erster Linie das "mikrokristalline" und das "amorphe Cluster" Modell. Die wichtigsten Vertreter des kontinuierlichen Typs sind die Modelle des "regellosen Netzwerks" (Random Network Model) und der "dichten regellosen Packung harter Kugeln" (Dense Random Packing of Hard Spheres).

Im mikrokristallinen Modell denkt man sich das metallische Glas heterogen zusammengesetzt aus kleinen Mikrokristalliten, die nur wenige hundert Atome besitzen. Diese Kristallite sind völlig statistisch orientiert und werden voneinander durch Gebiete mit hohem Fehl Ordnungsgrad getrennt (Valenkov (1937)). Diesem Modell liegt der experimentelle Befund zugrunde, daß die Maxima der

Interferenzfunktion bei Streuexperimenten an amorphen Substanzen meist in der Nähe von Braggpeaks der entsprechenden kristallinen Phasen liegen. Die kleine räumliche Ausdehnung der kristallinen Bezirke führt zu der beobachteten starken Verbreiterung der Braggpeaks.

Das Modell der amorphen Cluster ähnelt in gewisserweise dem mikrokristallinen Modell, allerdings treten an die Stelle der Mikrokristallite amorphe Cluster, die aus nur einigen wenigen Atomen bestehen. So konnte z.B. von Frank (1952) gezeigt werden, daß ein amorpher Cluster aus 13 Atomen energetisch durchaus gegenüber den dichtest gepackten kristallinen Strukturen bevorzugt sein sollte. Wie im mikrokristallinen Modell sind jedoch auch im Modell der amorphen Cluster die Probleme des Zusammenhalts zwischen den einzelnen Mikrokristalliten bzw. Clustern noch ungelöst.

Im Gegensatz zu den diskontinuierlichen Modellen handelt es sich bei den Vertretern des kontinuierlichen Typs um homogene Strukturen. Das Modell des regellosen Netzwerks verbindet (z.B. tetraedrische) Einheitsanordnungen von Atomen irregulär zu einem kontinuierlichen, dreidimensionalen Netzwerk. Auf diese Weise können z.B. kovalent gebundene Siliziumoxid-Gläser gut beschrieben werden (Zachariasen (1932)).

Im Modell der dichten regellosen Packung harter Kugeln (DRPHS) werden die Atome so zu einem Festkörper zusammengefügt, daß keinerlei Korrelationen mehr zwischen den Atomen über die ersten benachbarten Koordinationsschalen hinaus bestehen, und daß zwischen den Atomen keine Hohlräume mehr bleiben, die groß genug sind, ein weiteres gleichartiges Atom aufzunehmen. Dieses Modell wurde als erstes von Bernal (1959) für die Struktur einatomiger Schmelzen vorgeschlagen. Am einfachsten kann eine solche Struktur dadurch erzeugt und veranschaulicht werden, daß man Metallkugeln in einen Gummisack füllt und deren Position entweder durch Klebstoff fixiert oder durch Farbe markiert. Wichtig ist hierbei die irreguläre Form der äußeren Umwandung. Bei der Analyse der so

erzeugten Atomanordnung hat sich gezeigt, daß die DRPHS-Struktur im wesentlichen aus den in Abb. 2 gezeigten Polyedern aufgebaut ist, die jedoch noch etwas verformt sein können. Die Ecken dieser Polyeder sind mit den Metallatomen besetzt. Die weitaus häufigste Anordnung ist das Tetraeder (a). Von Polk (1970) wurde nun postuliert, daß die größeren Hohlräume dieser Struktur (c,d,e) von Metalloiddatomen eingenommen werden können. Dies entspricht einer Metalloidkonzentration von etwa 20 at%. Der Vorschlag von Polk erklärt somit zwanglos die große Stabilität der Metall-Metalloid-Gläser in einer Zusammensetzung von 20 at% Metalloid-Gehalt.

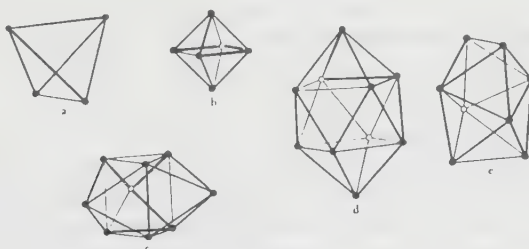


Abb. 2: Idealisierte Darstellung der häufigsten Atomanordnungen im Modell der dichten regellosen Packung harter Kugeln (sog. "Bernal-Löcher", aus Zibold (1980)).

Dichte regellose Packungen können auch durch Computer-Algorithmen generiert werden (Bennett (1972)). Hierbei werden zu einem amorphen Grundcluster nach bestimmten Regeln schrittweise neue Atome hinzugefügt, bis ein genügend großer amorpher Festkörper entstanden ist. Qualitativ stimmen die aus dem DRPHS-Modell abgeleiteten radialen Verteilungsfunktionen bei Metall-Metalloid-Gläsern oft recht gut mit den experimentell bestimmten überein. In Abb. 1 ist dies für das metallische Glas ($\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}$) $_{80}\text{B}_{20}$ dargestellt. Noch bessere Übereinstimmung mit dem Experiment erhält man, wenn man die vom Computer erzeugten oder physikalisch konstruierten DRPHS-Strukturen unter Zugrundelegung eines weichen Zentralpotentials oder paarweiser Wechsel-

wirkungen relaxieren läßt, bis die Gesamtenergie minimal wird (z.B. Heimendahl (1975)).

Im Gegensatz hierzu ist die Übereinstimmung zwischen Modellrechnungen auf der Basis von DRPHS-Strukturen und den experimentellen Ergebnissen für Metall-Metall-Gläser für große Abstände r nicht sehr befriedigend (Rhyne (1974), Cargill (1974)). Die Unterschiede in den Strukturen zwischen Metall-Metall- und Metall-Metalloid-Gläsern sind vermutlich auf die schwächere Bindung zwischen den Metallatomen, die eine regellose Mischung im Metall-Metall-System begünstigt, und die s-p-artige Bindung der Metalloidatome, die eine bevorzugte Bindung zwischen Metall und Nichtmetall ermöglicht, zurückzuführen.

2. Strukturuntersuchungen

Wie bei den kristallinen Festkörpern ist die Beugung von Röntgenstrahlen, Elektronen oder Neutronen auch bei amorphen Metallen die am häufigsten benützte Methode zur Strukturanalyse (z.B. Warren (1969), Cargill (1975)). Allerdings beschränkt die Tatsache, daß aus dem Beugungsspektrum nur radiale Verteilungsfunktionen, d.h. nur statistische, eindimensionale Beschreibungen der Atomanordnung, abgeleitet werden können, die Aussagekraft dieser Methoden. Da zudem bei kleinen Kristallitabmessungen auch die kristallinen Braggpeaks stark verbreitert werden, kann oft nicht mehr zwischen einer völlig amorphen und einer mikrokristallinen Struktur unterschieden werden. Nach der Scherrer-Formel (Klug (1974)) erhält man bei Korngrößen um $20\text{\AA}$ Peakbreiten, die mit denen bei amorphen Metallen vergleichbar sind. Im realen Experiment liegt die Auflösungsgrenze bei eher noch größeren Werten der Kristallitdimension. Aufgrund der geringeren Wellenlänge ist hier die Elektronenbeugung der Röntgenstreuung überlegen. Deshalb wird zu der recht pauschalen Charakterisierung "amorph" oft noch die benützte Untersuchungsmethode beigelegt (z.B. "röntgenamorph").

Im Beugungsexperiment wird die Intensität I_{obs} der gebeugten Strahlung als Funktion des Streuwinkels 2θ bzw. des Impulsübertrags $\underline{k} = |\underline{k}|$ gemessen. Der Impulsübertrag $\underline{k}$ ist hierbei definiert als die Differenz zwischen den $\underline{k}$ -Vektoren von einfallender ($\underline{k}_{\text{in}}$) und auslaufender ($\underline{k}_{\text{out}}$) Welle:

$$\underline{k} = \underline{k}_{\text{out}} - \underline{k}_{\text{in}} \quad (\text{Gl. 4})$$

Er ist über die Beziehung:

$$k = \frac{4 \pi \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{Gl. 5})$$

mit dem Streuwinkel 2θ verknüpft. λ bezeichnet die Wellenlänge der verwendeten Strahlung.

Im kristallinen Fall erhält man immer dann konstruktive Interferenz zwischen den einzelnen Streuwellen, d.h. einen Bragg-peak, wenn $\underline{k}$ mit einem Gittervektor des reziproken Raums zusammenfällt. Unter Berücksichtigung der Kugelsymmetrie definiert man in amorphen Substanzen die Interferenzfunktion bzw. den Strukturfaktor $I(k)$ als:

$$I(k) = I_{\text{obs}} / (N |f(k)|^2) \quad (\text{Gl. 6})$$

Hierbei gibt N die Anzahl der Atome des Festkörpers an. $f(k)$ wird als atomarer Formfaktor bezeichnet und beschreibt die Streuung eines einzelnen Atoms. Bei der Röntgenbeugung besteht der Formfaktor im wesentlichen aus dem Integral

$$\int_{\text{Atom}} \rho_{\text{el}}(\underline{r}) e^{i \underline{k} \underline{r}} d^3 \underline{r} \quad (\text{Gl. 7})$$

über die Elektronendichte $\rho_{\text{el}}(\underline{r})$ im Atom. Das Produkt

$$I_{\text{O}} := N |f(k)|^2 \quad (\text{Gl. 8})$$

gibt somit die Intensität bei der Streuung an der gleichen Anzahl von Atomen in der Gasphase an.

Ein typisches Röntgeninterferenzspektrum eines metallischen Glases zeigt Abb. 3. Aus diesem Spektrum für $(W_{0.5}Ru_{0.5})_{80}B_{20}$ wurde die reduzierte radiale Verteilungsfunktion berechnet, die in Abb. 1 dargestellt ist.

Mit Hilfe der so definierten Interferenzfunktion $I(k)$, wobei von der gemessenen Intensität der aus Comptonstreuungsprozessen und Photoeffekt stammende inkohärente Anteil abgezogen und die mit den üblichen Korrekturen für Polarisierung, Absorption, Geometrie und evtl. Vielfachstreuung versehen sein muß, kann man über eine Fouriertransformation die in Abschnitt B.I.1 eingeführte radiale Verteilungsfunktion bestimmen:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} k (I(k) - 1) \sin(kr) dk \quad (\text{Gl. 9})$$

Im Prinzip muß in dieser Gleichung von $k = 0$ bis $k = \infty$ integriert werden. Dies ist in der Praxis - auch unter Verwendung mehrerer charakteristischer Röntgenstrahlen bzw. Elektronen und Neutronen unterschiedlicher Wellenlängen - natürlich nicht möglich. Man muß die Berechnung des Integrals deshalb bei einer durch das Experiment vorgegebenen Meßgrenze abbrechen. Dies führt u.U. zu "künstlichen" Oszillationen in den Verteilungsfunktionen. Um diese rechnerischen Artefakte zu vermeiden, werden im Integranden zusätzliche Dämpfungsfaktoren für große Impulsüberträge k eingefügt.

Die Tatsache, daß die radiale Verteilungsfunktion durch eine so komplexe Verknüpfung wie die Fouriertransformation aus den gemessenen Beugungsspektren hervorgeht, macht es schwierig, aus Veränderungen im $I(k)$ -Spektrum ohne große Rechenarbeit direkte Rückschlüsse auf die Art der strukturellen Modifikation zu ziehen.

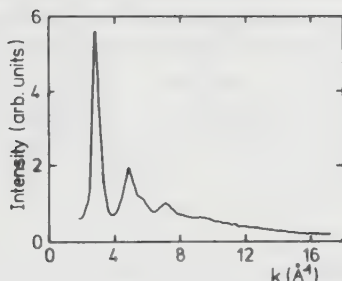


Abb. 3: Beugungsintensität des metallischen Glases $(W_{0.5}Ru_{0.5})_{80}B_{20}$ als Funktion des "Impulsübertrags" k (aus Williams (1979)).

Bei mehrkomponentigen Systemen muß die Formel für die gestreute Intensität erweitert werden. Mit den Bezeichnungen aus dem vorangegangenen Abschnitt erhält man für ein n -komponentiges System:

$$I(k) = 1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n w_{ij}(k) \frac{1}{k} \int_0^{\infty} 4\pi r \left[\frac{\rho_{ij}(r)}{N_j/N} - \rho_0 \right] \sin(kr) dr \quad (\text{Gl. 10})$$

Um auch die partiellen Verteilungsfunktionen bestimmen zu können, reicht es nicht, die Strukturuntersuchungen mit einer einzigen Strahlungsart durchzuführen. Hier müssen mehrere unterschiedliche Strahlen benützt werden (z.B. Röntgen- und Neutronenstrahlen), bei denen Unterschiede in den atomaren Formfaktoren der einzelnen Komponenten bestehen.

Zur Strukturuntersuchung stehen neben den Diffraktionsmethoden noch die elektronenspektroskopischen Methoden (Transmissions- und Rasterelektronenmikroskop) zur Verfügung. Bisher konnten mit Hilfe dieser Techniken jedoch nur wenig direkte Informationen über die Atomanordnung amorpher Festkörper gewonnen werden. Der Grund hierfür liegt in der ausgeprägten Homogenität der amorphen

Struktur und dem dadurch bedingten Fehlen des Kontrasts bei Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop. Das Elektronenmikroskop ist auf der anderen Seite jedoch neben der Kleinwinkelstreuung hervorragend dazu geeignet, Inhomogenitäten der Größenordnung 20 - 1000 Å in einer amorphen Matrix aufzuzeigen. Es wird deshalb bevorzugt auch zur Untersuchung des Kristallisationsverhaltens metallischer Gläser eingesetzt (z.B. Köster (1981)).

Information über die unmittelbare lokale Umgebung eines Atoms in einer amorphen Struktur erhält man aus der Feinstruktur an den Kanten bei Röntgenabsorptionsmessungen. Diese Methode der Extended X-Ray Absorption Fine Structure scheint für die Zukunft vor allem in Hinblick auf die steigende Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlung die aussichtsreichste Methode zur Untersuchung der Nahordnung amorpher Systeme zu sein (z.B. Wong (1981)). Experimentell beobachtet man an der hochenergetischen Seite der Absorptionskanten für Röntgenstrahlung im Festkörper Oszillationen, die man als Feinstruktur bezeichnet. Diese Oszillationen werden theoretisch durch ein Zurückstreuen des auslaufenden Photoelektrons durch die Atome in der unmittelbaren Nachbarschaft des betrachteten Atoms erklärt. Aufgrund dieses Zurückstreuens wird der Endzustand des Photoelektrons nicht mehr wie im isolierten Gasatom durch eine auslaufende Welle allein beschrieben, sondern es kommt zu einer Interferenz zwischen auslaufender und rückgestreuter Elektronenwelle. Dies macht es verständlich, daß man aus der Fouriertransformierten der EXAFS interatomare Abstände, Koordinationszahlen und Aussagen über die chemische Nahordnung gewinnen kann. Bereits existierende EXAFS-Messungen an Metall-Metalloid Gläsern bestätigen im wesentlichen die Beschreibung der amorphen Struktur als dichte regellose Packung, wobei sich um ein Nichtmetall-Atom durchaus eine chemische Nahordnung ausbildet. Metall-Atome sind sowohl von Metall-Atomen als auch Metalloid-Atomen umgeben, Nichtmetall-Atome besitzen als nächste Nachbarn jedoch ausschließlich Metall-Atome.

Eine alternative experimentelle Methode zur Untersuchung der Nahordnung und des Kristallisationsverhaltens amorpher Metalle

bietet der Mössbauereffekt (z.B. Gonser (1980)). Allerdings ist dessen Anwendung auf bestimmte Substanzen beschränkt.

3. Thermische Stabilität

3.1 Relaxation

Die amorphe Phase stellt nicht den energetisch tiefsten Zustand eines Metalls bzw. einer Legierung dar. Der stabile Gleichgewichtszustand ist der Kristall. Bei genügend hohen thermischen Aktivierungen geht der Festkörper deshalb aus dem metastabilen amorphen in den thermodynamisch stabilen kristallinen Zustand über. Bereits erheblich unterhalb der Kristallisationstemperatur T_{cr} können jedoch die Beweglichkeiten der Atome so groß werden, daß kleinere Atomumordnungen in der amorphen Struktur ablaufen können. Solche Strukturveränderungen, bei denen noch keine Kristallisation auftritt, bezeichnet man als strukturelle Relaxationen. Obwohl mit solchen "kurzreichweitigen" Atomumordnungen nur geringe Änderungen in der Dichte von etwa 0.5% verbunden sind, werden die physikalischen Eigenschaften amorpher Metalle oft ganz erheblich von der vorangegangenen Relaxation beeinflusst. So ändern sich z.B. die elastischen (Chen (1971)), magnetischen (Liebermann (1977)) oder supraleitenden (Koch (1983)) Eigenschaften metallischer Gläser, um hier nur einige zu nennen. Der Prozeß der Relaxation läßt sich auch direkt im Röntgenspektrum beobachten. Auf diese Weise kann man Informationen über die radialen Verteilungsfunktionen relaxierter Strukturen gewinnen. Beim metallischen Glas $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ führt eine strukturelle Relaxation zu einer Erhöhung der Nahordnung, d.h. zu schärferen Strukturen in $I(k)$ und $G(r)$ (Egami (1978)).

Die Relaxationsvorgänge sind natürlich auch vom Ausgangszustand des Glases abhängig. Die Struktur kalt-kondensierter amorpher Filme ist z.B. oft derart "fehlgeordnet", daß bereits beim Aufwärmen knapp über die Temperatur, bei der sich das Substrat

während der Herstellung befunden hat, die ersten Relaxationsprozesse ablaufen können.

Wird die Anlaßtemperatur über die sog. Glastemperatur T_g erhöht, steigt die atomare Beweglichkeit im metallischen Glas so weit an, daß die amorphe Struktur u.U. als ganzes homogen in eine andere - von der ursprünglichen verschiedene - amorphe Phase (die Gleichgewichtsstruktur des Glaszustandes) übergehen kann, oder daß Entmischungsvorgänge in mehrere amorphe Phasen auftreten können (amorphe Phasenseparation). Man kann den Sachverhalt auch umdrehen und sagen, die Glastemperatur T_g ist gerade als die Temperaturschwelle definiert, oberhalb der diese beiden Prozesse möglich werden. Unterhalb von T_g nähert sich der eingefrorene Glaszustand in experimentell vernünftigen Zeiten nicht mehr dem extrapolierten Gleichgewichtszustand der Schmelze. Im Bereich der Glastemperatur liegen die Zeitkonstanten für die Atombewegung bei etwa 1000s. Eine Möglichkeit die Glastemperatur zu messen, bietet die Differentialthermoanalyse (siehe hierzu auch Abschnitt B.1.3.3).

3.2. Defekte in der amorphen Struktur

Im Kristall liegt es nahe, Defekte als Abweichungen von der idealen kristallinen Struktur zu definieren, d.h. man gibt die Defektstruktur immer im Vergleich zur Idealstruktur an. Da es für amorphe Metalle keine eindeutige Idealstruktur gibt, liegt genau hier das Problem bei der Beschreibung von Defekten in amorphen Festkörpern.

Man könnte als Ersatz für eine Idealstruktur z.B. das Modell der dichten regellosen Packung oder des regellosen Netzwerks heranziehen. Hier haben Computersimulationen von Bennett und Mitarbeitern (1979) jedoch gezeigt, daß einfache Leerstellen, die durch das Wegnehmen eines einzigen Atoms entstehen, in diesen Modellstrukturen gegen eine anschließende Relaxation nicht mehr stabil sind. Im Vergleich zum kristallinen Festkörper sind die

Aktivierungsenergien für Atomsprünge in diesen amorphen Strukturen wesentlich niedriger. Die Leerstelle (bzw. der Leerstellen-Cluster) und die amorphe Atomanordnung in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft kollabieren, so daß von den ursprünglichen Leerstellen nur noch (gegenüber der homogenen Matrix) etwas verdünnere Zonen übrig bleiben. Leerstellen können deshalb nur noch durch die Angabe eines gewissen "Exzess-Volumens" charakterisiert werden.

In der Auswahl der Referenzstruktur liegt natürlich zudem eine ziemliche Willkür. Um sich davon freizumachen, wurde von Egami (1980) eine alternative Beschreibung von Defekten in amorphen Verbindungen eingeführt. Zur Identifikation von Defekten werden der atomare Stresstensor $\sigma^{\alpha\beta}(i)$ am Atom i und die lokalen Symmetrien an bestimmten Atomplätzen herangezogen. Wenn die Wechselwirkung zwischen den Atomen durch das Zentralpotential $\phi(r)$ beschrieben wird, erhält man für die Komponenten des Stresstensors (Born (1954)):

$$\sigma^{\alpha\beta}(i) = \frac{1}{2\Omega_i} \sum_{j \neq i} \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij}^\alpha}{r_{ij}} r_{ij}^\beta \quad (\text{Gl. 11})$$

α und β bezeichnen hierbei die kartesischen Koordinaten, Ω_i ist das Atomvolumen und r_{ij} gibt den Abstandsvektor zwischen den Atomen i und j an. In dieser Beziehung bedeutet der Ausdruck:

$$\frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij}^\alpha}{r_{ij}} \quad (\text{Gl. 12})$$

demnach die α -Komponente der Kraft zwischen den beiden Atomen. Defekte werden in diesem Bild als Gebiete mit hohem inneren Spannungszustand und niedriger lokaler Symmetrie charakterisiert.

3.3 Kristallisation

Während die Relaxation einen homogenen Prozeß in Richtung auf den "idealen" Glaszustand darstellt und durch ein Ausheilen von Defekten in der amorphen Struktur oder durch eine Veränderung der topologischen und chemischen Nahordnung beschrieben werden kann, ist die Kristallisation eine inhomogene Strukturumwandlung. Ganz allgemein läuft die Kristallisation in den zwei Stufen Keimbildung und Keimwachstum ab, besitzt also sowohl thermodynamische als auch kinetische Aspekte.

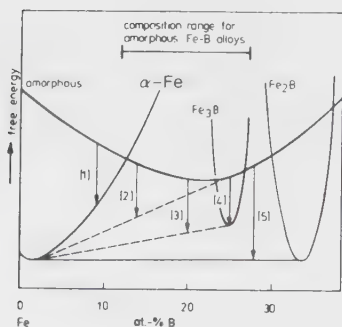


Abb. 4: Hypotetisches Diagramm der freien Energie für Fe-B (aus Köster (1981)).

Die meisten metallischen Gläser kristallisieren nicht in sog. polymorphen Reaktionen, bei denen die Substanzen ohne Konzentrationsveränderungen in eine einzige kristalline Phase übergehen, sondern das Kristallisationsverhalten wird durch Entmischungsvorgänge verkompliziert (Köster (1981)). In Abb. 4 sind an Hand eines hypothetischen Diagramms der freien Energien für Fe-B Legierungen die möglichen Kristallisationsprozesse verdeutlicht. Die mit den Nummern (1) und (4) bezeichneten Prozesse entsprechen der polymorphen Kristallisation von α -Eisen bzw. Fe_3B . Die Reaktion (2) nennt man eine primäre Kristallisation, da zunächst nur eine (α -Eisen) der beiden für diese Konzentration stabilen Gleichgewichtsphasen auskristallisiert. (Die Gleichgewichtsphasen

bestimmt man nach der bekannten Doppeltangentenkonstruktion.) Während der primären Kristallisation von α -Eisen wird natürlich die amorphe Matrix mit Bor angereichert. Erst später oder bei höheren Temperaturen kristallisiert dann die restliche amorphe Phase zu Fe_3B aus. Bei der eutektischen Kristallisation ((3) und (5)) zerfällt die amorphe Matrix simultan in zwei verschiedene kristalline Phasen.

Experimentell können Kristallisationsprozesse über die Messung struktur-sensitiver physikalischer Eigenschaften des Materials wie spezifischer elektrischer Widerstand oder Sättigungsmagnetisierung verfolgt werden. Da man mit der Mössbauerspektroskopie die Nachbarschaft eines Aufatoms abtastet, eignet sich diese Methode ebenfalls gut zur Untersuchung der Kristallisation amorpher Metalle. Zur Bestimmung der Kristallisationstemperaturen wird gewöhnlich die Differentialthermoanalyse (DTA) herangezogen. Bei dieser Methode wird das zu untersuchende Material in einem Wärmebad bei konstanter Aufwärmrate erhitzt. Parallel dazu wird ein neutraler Referenzstandard mit gleicher Heizrate erwärmt, und die Temperaturdifferenz zwischen Referenzstandard und Probe gemessen. Da die Kristallisation mit einer exothermen Reaktion verbunden ist, findet man bei der Kristallisationstemperatur einen Peak im DTA-Diagramm.

Die direktesten Informationen über den Kristallisationsprozeß liefern - neben den Diffraktionsmethoden - die Licht- und Elektronenmikroskopie. Allerdings ist bei der Transmissions-Elektronenmikroskopie zu beachten, daß das Kristallisationsverhalten u.U. durch den notwendigen Abdünnprozeß verändert werden kann.

II. Herstellung amorpher Metalle

1. Bildungs- und Stabilitätskriterien

Die Bildung metallischer Gläser bzw. amorpher Metalle setzt voraus, daß die Abkühlgeschwindigkeiten $\dot{T}$ aus der Schmelze bzw. der Dampfphase genügend groß sind, um die homogene Keimbildung kristalliner Phasen zu unterdrücken. Die Zeitspanne Δt , die benötigt wird, die Schmelze von der Liquidustemperatur T_l unter die Glastemperatur T_g abzukühlen, muß kleiner sein als die Zeit, in der sich im Volumen V ein kristalliner Keim bilden kann. Mit der Keimbildungsrate I , die angibt wieviele Keime pro Zeit- und Volumeneinheit erzeugt werden, ergibt sich somit als Bedingung für die Bildung eines metallischen Glases:

$$\Delta t = \frac{T_l - T_g}{\dot{T}} < \frac{1}{I V} \quad (\text{Gl. 13})$$

Für ein gegebenes Legierungssystem kann man diese Ungleichung auf zwei Weisen erfüllen: Entweder macht man die Abkühlraten $\dot{T}$ genügend groß oder das abzukühlende Volumen genügend klein. Bei den bisher eingesetzten Herstellungsverfahren hat man festgestellt, daß Abkühlraten größer als etwa 10^5 K/s benötigt werden.

Für die Bildung eines metallischen Glases sind dementsprechend natürlich solche Systeme am geeignetsten, bei denen der kritische Temperaturbereich zwischen Liquidus- und Glastemperatur möglichst gering ist, d.h. Systeme mit hohen relativen Glastemperaturen $T_{rg} := T_g/T_l$. In Abb. 5 ist die Keimbildungsrate I gegen die reduzierte Temperatur $T_r = T/T_l$ aufgetragen (Spaepen (1976)). Wenn T_{rg} den Wert 0.5 unterschreitet, ist es mit den heute erreichbaren Abkühlraten praktisch nicht mehr möglich die Keimbildung zu verhindern. Da die Glastemperatur nur schwach von der Zusammensetzung innerhalb eines Legierungssystems abhängt, können die höchsten relativen Glastemperaturen natürlich bei Legierungen mit tiefen Eutektika erreicht werden, bei denen die Liquidustemperatur der Legierung weit unter den Liquidustemperaturen der

Einzelkomponenten liegt. Dies macht verständlich, daß die Glasbildung bei Systemen mit anomal tiefen Eutektika bevorzugt beobachtet wird. Diese Eutektika liegen oft im Konzentrationsbereich 15 - 20 at% der zweiten Komponente, was - neben dem bereits erwähnten Polk-Modell - ein zweites Kriterium für die Stabilität der metallischen Gläser gerade in diesem Konzentrationsbereich darstellt.

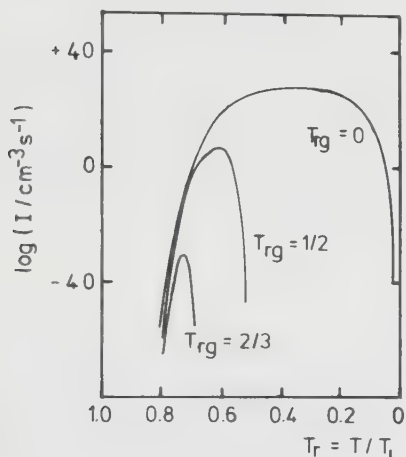


Abb.5 : Änderung der Keimbildungshäufigkeit / ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) mit der reduzierten Temperatur T_r (aus Spaepen (1976)).

Neben kinetischen Bildungskriterien spielen natürlich auch mehr strukturelle Kriterien wie die geometrische Anordnung der Atome, die Bindungsverhältnisse und die relativen Atomgrößen der beteiligten Legierungskomponenten für die Stabilität des amorphen Zustands eine wesentliche Rolle. So werden metallische Gläser am häufigsten von folgenden Systemen gebildet:

- Übergangsmetall oder Edelmetall mit Metalloid
(z.B. Fe-B, Pd-Si,...)
- Frühes Übergangsmetall mit spätem Übergangsmetall
(z.B. Nb-Ni, Zr-Pd,...)

- Übergangsmetall mit Nichtübergangsmetall
(z.B. (Ti,Zr)-Be, Al-Cr,...)
- Nichtübergangsmetalle miteinander
(z.B. Mg-Zn,...)

Nagel und Tauc (1975) postulierten ausgehend vom freien Elektronengasmodell ein Minimum in der elektronischen Zustandsdichte bei Wellenzahlen k , die der Hälfte des Impulsübertrags k_p des ersten Maximums in der Strukturfunktion entsprechen. Im kristallinen Festkörper ist an dieser Stelle ein Gap in der Zustandsdichte zu erwarten. Eine Stabilisierung des amorphen Zustands gegenüber kristallinen Phasen sollte demnach bei Zusammensetzungen eintreten, bei denen der doppelte Fermivektor k_F in der Nähe des ersten Peaks in der Strukturfunktion liegt:

$$2k_F \approx k_p \quad (\text{Gl. 14})$$

Durch dieses Minimum in der elektronischen Zustandsdichte kann bei Erfüllung der obigen Bedingung die Energie des Elektronensystems im amorphen Zustand stark erniedrigt werden, da aufgrund der sphärischen Symmetrie in der nicht-kristallinen Struktur alle Elektronen das gleiche k_p besitzen. (Im kristallinen Festkörper wären die k_p für verschiedene Richtungen unterschiedlich.)

Die bisher angesprochenen "Stabilitätsmodelle" basieren alle auf einer Stabilisierung des amorphen Zustands. Demgegenüber schlug Chen (1976) eine Destabilisierung der entsprechenden kristallinen Phasen vor. Diese Entstabilisierung kann z.B. in einem Konzentrationsbereich eintreten, der zwischen zwei stabilen kristallinen Phasen liegt, oder dann wenn die mit dem amorphen Zustand konkurrierenden Phasen eine besonders komplizierte Struktur besitzen. Neuere Experimente von Yeh et al. (1983) zeigen, daß u.U. sogar während der Reaktion einer kristallinen intermetallischen Verbindung mit Wasserstoffgas amorphe Phasen gebildet werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Bildung kristal-

liner Hydridphasen die Diffusion von Metallatomen im Festkörper voraussetzt, während für die Bildung amorpher Phasen nur die oft um Potenzen schnellere H-Diffusion benötigt wird.

2. Präparationsverfahren

Die zur Bildung einer amorphen Struktur notwendigen Abkühlraten können sowohl beim Abschrecken aus der Schmelze, als auch bei der Kondensation des Dampfes auf gekühlte Substrate erreicht werden. An dieser Stelle sei angemerkt, daß der Begriff des metallischen Glases streng genommen nur für amorphe Legierungen verwendet werden sollte, die durch rasches Abkühlen aus der Flüssigkeit hergestellt wurden. Oft werden die Bezeichnungen metallisches Glas und amorphes Metall jedoch auch synonym benützt.

Die Methode des Abschreckens der Schmelze zur Herstellung amorpher Legierungen (Liquid Quenching) wurde als erstes von Klement und Mitarbeitern (1960) berichtet. Durch die sog. "Gun-Technik", bei der durch Gasüberdruck in einer Röhre ("Gun") kleine Tropfen der Metallschmelze auf eine gekühlte Wand zu beschleunigt werden, gelang es, das metallische Glas $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ herzustellen. Die Proben ("Splats") erhalten auf diese Weise allerdings eine recht unregelmäßige Form, und die Dicke variiert in ein und derselben Folie oft erheblich. Die zur Erzeugung von Splats deshalb häufiger eingesetzte Methode ist die von Pietrowsky (1963) entwickelte Hammer und Amboß Anordnung (Abb. 6). Hier wird ein in einem Induktionsofen (E) geschmolzener Flüssigkeitstropfen durch Gasüberdruck aus einer Quarzglasküvette (D) herausgedrückt und zwischen einer feststehenden (Amboß A) und einer beweglichen Platte (Hammer B) zusammengequetscht. Die Auslösevorrichtung für den Hammer (F) wird durch die Lichtschranke (HG) gesteuert.

Für die technische Anwendung ist in erster Linie die Herstellung metallischer Gläser in Form von Bändern oder Drähten in kontinuierlichen Verfahren von Interesse. Zur Erzeugung von Bän-

dern einer Dicke zwischen 20 und 100 μm wird die Schmelze im Melt-Spinning Verfahren entweder auf die Außen- oder auf die Innenseite einer rotierenden Trommel gesprüht (Abb. 7). Mit diesen Methoden können bis zu mehreren Zentimetern breite Bänder hergestellt werden. Dabei werden Produktionsraten von 2km/min erreicht. Beim Aufsprühen auf die Innenseite der Trommel sind, da die dabei auftretenden Zentrifugalkräfte das Andrücken der Schmelze an die Zylinderwand unterstützen, die Abkühlraten höher. Bei der Produktion metallischer Gläser in Drahtform wird die Schmelze durch eine kreisförmige Öffnung gepreßt und der dabei entstehende Draht in einer Kühlflüssigkeit abgeschreckt.

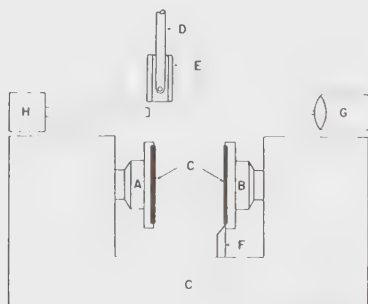


Abb. 6: Hammer und Amboß Anordnung (aus Duwez (1967)).

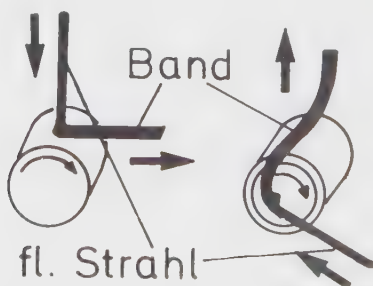


Abb. 7: Melt-Spinning Verfahren.

Bei atomar-kondensierten Filmen wird die strukturelle Ordnung im wesentlichen durch die Beweglichkeit der Atome oder Atomgruppen auf der Substratoberfläche bestimmt. Diese Beweglichkeit wird bei tiefen Temperaturen (z.B. flüssig-He oder flüssig-N₂ Temperatur) u.U. derart herabgesetzt, daß die Atome praktisch in unmittelbarer Nähe ihres Auftreffpunkts "liegenbleiben". Aus diesem Grund bilden sich amorphe Strukturen auch durch Aufdampfen bzw. Aufsputtern auf kalte Substrate. Dabei ist zu erwähnen, daß die Nahordnung der Atome in kalt-kondensierten Schichten nicht unbedingt mit der Nahordnung in flüssig-abgeschreckten metallischen Gläsern identisch sein muß. Bei Metgläsern erwartet man im wesentlichen die Nahordnung, die in der Schmelze kurz vor der Verfestigung bereits vorliegt. Demgegenüber sollte die Nahordnung in amorphen Filmen eher weniger ausgeprägt sein.

Eine dritte Möglichkeit, amorphe Legierungen herzustellen, bietet die Ionenimplantation bzw. die Ionenbestrahlung. Wenn man die "Thermal Spikes" in diesen Prozessen als eng begrenzte Bereiche hoher Temperatur interpretiert, können hierbei Abkühlraten von 10^{14} K/s erzielt werden. In unserer eigenen Arbeitsgruppe konnte z.B. der A15-Supraleiter Nb₃Ge durch Beschuß mit 20 MeV Schwefelionen völlig ("röntgen")-amorphisiert werden (Nölscher (1984)).

III. Physikalische Eigenschaften amorpher Metalle

1. Mechanische Eigenschaften

Das Interesse an den metallischen Gläsern ist nicht zuletzt auch aufgrund ihrer ungewöhnlichen mechanischen Eigenschaften geweckt worden. Im Gegensatz zu den nicht-metallischen Gläsern, die vollkommen spröde, d.h. ohne vorhergehendes plastisches Fließen, brechen, treten beim Bruch metallischer Gläser stark lokalisierte Scherdeformations-Bänder auf. Diese Möglichkeit zur plastischen Verformung führt bei vielen metallischen Gläsern zu einer hohen Duktilität, die dennoch oft mit einer außergewöhnlichen mechanischen Härte verbunden ist. Diese Kombination mechanischer Eigenschaften wird bei kristallinen Legierungen in der Regel nicht beobachtet; hier ist mechanisch hart meist mit äußerst spröde gleich zu setzen.

In harten kristallinen Legierungen wird der (Spröd-) Bruch hauptsächlich durch das Aufreißen der Bindungen an Mikrorissen in der Probe beim Anlegen einer äußeren Spannung bewirkt. Solche Mikrorisse bilden sich meist an der Spitze einer Versetzungsgruppe, die sich an einem Hindernis - z. B. einer Korngrenze - aufgestaut hat. Da weder Versetzungen noch Korngrenzen im gewöhnlichen Sinne bei amorphen Festkörpern existieren, erreichen glasartige Metalle - ähnlich wie kleine Einkristalle (Whisker) - nahezu die Bruchspannung σ_f , die für das Auseinanderreißen zweier Netzebenen theoretisch berechnet werden kann. Für metallische Gläser mit einem Elastizitätsmodul E findet man Bruchspannungen $\sigma_f \cong E/50$, während σ_f für kristalline Legierungen zwischen $E/10^5$ und $E/10^2$ liegt. Deshalb sind die Bruchspannungen bei amorphen Metallen, die Eisen enthalten, wesentlich höher als die von Stahl (Masumoto (1975)). Z.B. beträgt σ_f für $\text{Fe}_{80}\text{P}_{15}\text{C}_5$ 3040 MN/m^2 , während technischer Cr-Ni Stahl (V2A) nur eine Bruchfestigkeit von $550\text{--}750 \text{ MN/m}^2$ besitzt. Dem Fehlen von Versetzungen ist auch zuzuschreiben, daß bei der Dehnung des amorphen Materials nahezu kein Anwachsen der Spannung im plastischen Bereich auftritt. Dieser als

Verfestigung bezeichnete Prozeß ist im kristallinen Festkörper auf ein gegenseitiges Verankern von Versetzungen beim Schneiden dieser Gitterfehler zurückzuführen.

Der Elastizitätsmodul E , der den Zusammenhang zwischen Spannung σ und Dehnung ϵ im elastischen Bereich des Spannungs-Dehnungs-Diagramms angibt ($\sigma = E\epsilon$), ist dabei ebenso wie der Schermodul G um etwa 20 - 40% kleiner als im kristallinen Fall. Dies ist im wesentlichen als eine Folge des bei der Herstellung eingefrorenen Exzess-Volumens zu sehen. Aus diesem Grund nähern sich die elastischen Konstanten bei einer strukturellen Relaxation auch den kristallinen Werten.

2. Elektrische Transporteigenschaften

Der elektrische Widerstand in amorphen Metallen weist im Vergleich zu dem kristalliner Metalle drei wichtige Anomalien auf. Diese lassen sich nach Mooij (1973) folgendermaßen zusammenfassen:

- i) Aufgrund der starken Unordnung im Atomgefüge wirkt quasi jedes Metallion als Streuzentrum für die Leitungselektronen. Die mittleren freien Weglängen betragen nur einige wenige Atomabstände. Dies führt zu für Metalle ungewöhnlich hohen spezifischen Widerständen, die in der Regel zwischen 100 und 300 $\mu\Omega\text{cm}$ liegen. Der Wert der Leitfähigkeit reagiert nur relativ unempfindlich auf Details der elektronischen Struktur bzw. der Atomanordnung ("Sättigungseffekt").
- ii) Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands ist gering. Der Temperaturkoeffizient $\alpha := (1/\rho) d\rho/dT$ beträgt gewöhnlich nur wenige 100ppm/K.
- iii) Für amorphe Legierungen mit spezifischen Widerständen höher als ca. 150 $\mu\Omega\text{cm}$ wird meist ein negativer Temperaturkoeffizient beobachtet.

Die von Mooij experimentell gefundene Korrelation zwischen dem Temperaturkoeffizienten α und dem Wert des spezifischen Widerstands ρ ist in Abb. 8 gezeigt:

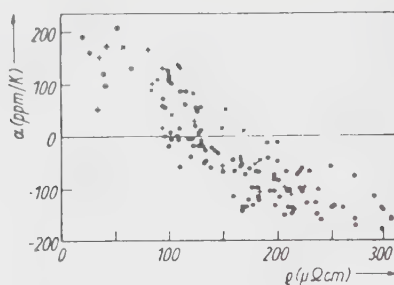


Abb. 8: Temperaturkoeffizient α als Funktion des spezifischen Widerstandes für verschiedene amorphe Metalle bzw. Legierungen (aus Cote (1981)).

Das Fehlen der Translationsinvarianz des streng periodischen Kristallgitters verhindert es, die für den kristallinen Festkörper abgeleiteten Transporttheorien auf amorphe Metalle zu übertragen. Ausgehend von der Vorstellung, daß die Struktur von aus der Schmelze abgeschreckten metallischen Gläsern eng mit der Struktur der Flüssigkeit korreliert sein sollte, lag es nahe, das von Ziman (1961) und Faber und Ziman (1965) für flüssige Metalle entwickelte Diffraktionsmodell für amorphe Festkörper zu verallgemeinern. Wie im nächsten Abschnitt diskutiert wird, ist dieses Modell in der Lage, negative Temperaturkoeffizienten qualitativ verständlich zu machen. In jüngster Zeit wurde von Belitz und Götze (1982) eine Greensfunktionsmethode zur Berechnung der Leitfähigkeit in stark ungeordneten Systemen entwickelt. Diese Theorie wurde von Belitz und Schirmacher (1983) durch die Einbeziehung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung erweitert. Die wesentlichen experimentellen Befunde werden von ihr qualitativ richtig wiedergegeben. Im folgenden Abschnitt sollen nun die Ansätze und wichtigsten Ergebnisse dieser angesprochenen Theorien dargestellt

werden.

2.1. Diffraktions-(Ziman)-Modell

2.1.1. Einfache Metalle

Da bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit oft auf dieses Modell zurückgegriffen wird, soll auf diese Theorie etwas ausführlicher eingegangen werden. Betrachtet wird die Streuung von Elektronenwellen am Potential $V(\underline{r})$ der Metallionen im sog. "Pseudopotential"-Konzept. Setzt man zur Berechnung der Wellenfunktion der Leitungselektronen im Festkörper eine Entwicklung nach ebenen Wellen an, so konvergieren diese Reihen nur sehr schlecht. Der Grund hierfür liegt in der Stärke des Ionenpotentials. Dieses ist zu groß, um es nur als kleine zusätzliche Störung behandeln zu können. In den Wellenfunktionen $\psi(\underline{r})$ treten sehr viele Oszillationen an den Orten der Metallionen auf.

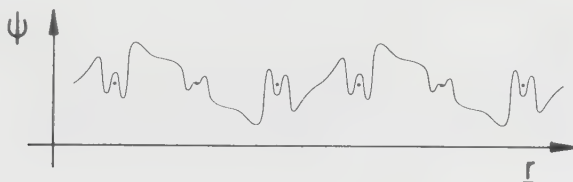


Abb.9 : Schematische Wellenfunktion $\psi(\underline{r})$ eines Elektrons im Metall (aus W.A. Harrison (1970)).

Da sich die Störungsrechnung jedoch im allgemeinen als sehr praktisch erweist, kann man versuchen, einen dem Problem angemessenen Satz von Basis-Wellenfunktionen zu finden. Als eine solche Basis eignen sich z.B. Wellenfunktionen, die auf den sog. "Core-Levels" $|t,j\rangle$ orthogonal stehen - die Orthogonal Plane Waves (OPW). Der Buchstabe t soll hierbei den ganzen Satz von Quantenzahlen der Atomwellenfunktionen und j den Ort des Atoms kenn-

zeichnen. Man definiert als orthogonale ebene Welle zum Wellenvektor $\underline{k}$:

$$OPW_{\underline{k}} := |\underline{k}\rangle - \sum_{t,j} |t,j\rangle \langle t,j|\underline{k}\rangle \quad (Gl. 15)$$

wobei $|\underline{k}\rangle$ die ebene Welle $V^{-1/2} e^{i\underline{k}\underline{r}}$ darstellen soll.

Eine beliebige Wellenfunktion ist dann nach diesen OPW's entwickelbar:

$$\varphi(\underline{r}) = (1 - \sum_{t,j} |t,j\rangle \langle t,j|) \sum_{\underline{k}} a_{\underline{k}} |\underline{k}\rangle =: (1-P) \varphi(\underline{r}) \quad (Gl. 16)$$

$P = \sum_{t,j} |t,j\rangle \langle t,j|$ bezeichnet hierbei den Projektionsoperator auf die Core-Levels und $\varphi(\underline{r}) = \sum_{\underline{k}} a_{\underline{k}} |\underline{k}\rangle$ nennt man Pseudowellenfunktion.

$\varphi(\underline{r})$ ist oft eine relativ glatte Funktion über den ganzen Bereich (auch in der Nähe der Atomorte) und außerhalb des Ionen-Cores mit der exakten Wellenfunktion $\psi(\underline{r})$ identisch:

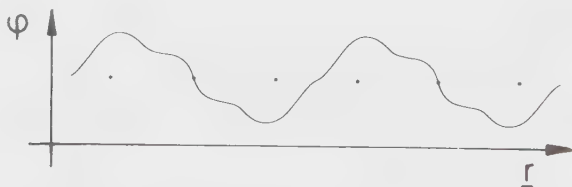


Abb. 10: Schematische Pseudowellenfunktion $\varphi(\underline{r})$ eines Elektrons im Metall (aus Harrison (1970)).

Setzt man die Entwicklung von $\varphi(\underline{r})$ nach OPW's in die Schrödingergleichung ein, so erhält man die sogenannte Pseudopotentialgleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(\underline{r}) + W \varphi(\underline{r}) = E \varphi(\underline{r}) \quad \text{mit} \quad (Gl. 17)$$

$$W := V(\underline{r}) + \sum_{t,j} (E - E_{t,j}) |t,j\rangle \langle t,j|$$

Diese Gleichung, in der im nun nicht mehr lokalen Pseudopotential W die atomaren Niveaus $E_{t,j}$ vorkommen, ist noch vollkommen exakt. Oft ist W allerdings ein relativ schwaches Potential und somit in Störungsrechnung behandelbar.

Ziman benützt dieses Pseudopotential W zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit $p(\theta)$ für die Streuung eines Leitungselektrons um den Winkel θ in das Raumwinkelement $d\Omega$. In 1. Bornscher Näherung gilt hierfür:

$$p(\theta) \sim |\langle \underline{k}_{out} | W | \underline{k}_{in} \rangle|^2 \quad (\text{Gl. 18})$$

mit $W = \sum_j w(\underline{r} - \underline{R}_j)$; d.h. W wird als Überlagerung von Potentialen angesetzt, die ihr Zentrum am Ort der Ionenrümpfe $\underline{R}_j$ haben.

Bezeichnet man die Differenz $\underline{k}_{out} - \underline{k}_{in}$ mit $\underline{k}$ und die Fouriertransformierte von $w(\underline{r})$ mit $\tilde{w}(\underline{k})$, so ergibt sich mit dem Strukturfaktor der Röntgenbeugung

$$S(\underline{k}) = N^{-1} \left\langle \left| \sum_{j=1} e^{i \underline{k} \underline{R}_j} \right|^2 \right\rangle = I(\underline{k})$$

$$|\langle \underline{k}_{out} | W | \underline{k}_{in} \rangle|^2 = N^{-1} S(\underline{k}) |\tilde{w}(\underline{k})|^2 \quad (\text{Gl. 19})$$

Hierbei wurde der Strukturfaktor über die Anordnung der Ionen im amorphen Festkörper gemittelt. Die Standard-Methoden der Boltzmann-Theorie liefern für die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = \rho^{-1} = \frac{ne^2}{m} \tau \quad (\text{Gl. 20})$$

wobei die Relaxationszeit τ der Elektronen berechenbar ist aus

$$1/\tau = \int (1 - \cos \theta) p(\theta) d\Omega \quad (\text{Gl. 21})$$

Mit $p(\theta)$ nach Ziman erhält man schließlich:

$$\rho = c(k_F) \int_0^{2k_F} S(k) |\tilde{w}(k)|^2 k^3 dk \quad (\text{Gl. 22})$$

Wichtig an diesem Ergebnis ist vor allem, daß die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands im wesentlichen in der Temperaturabhängigkeit der Strukturfunktion $S(k, T)$ steckt.

2.1.2 Übergangsmetalle

Bei Übergangsmetallen mit teilweise gefüllten d- oder f-Schalen ist das bei den einfachen Metallen eingeführte Pseudopotential-Konzept, Elektronenwellenfunktionen als Linearkombinationen von ebenen Wellen und Core-Zuständen anzusetzen nicht mehr adäquat. Bei dieser Behandlung wurde vorausgesetzt, daß die Core-Zustände auch Eigenzustände des Hamiltonoperators im Metall sind. Die d-Zustände eines Übergangsmetalls können jedoch weder zu den Core-Zuständen hinzugefügt werden, da sie keine Lösung des Metallhamiltonians darstellen, noch sind sie so stark delokalisiert, daß eine Entwicklung nach ebenen Wellen genügend rasch konvergiert. Man kann jedoch das Pseudopotential-Konzept für Übergangsmetalle insofern erweitern, daß man d-Zustände des freien Ions in der Entwicklung der Wellenfunktionen zusätzlich berücksichtigt. Dies führt zu einer modifizierten Pseudopotentialgleichung, die auch eine Hybridisierung der Zustände freier Elektronen mit lokalen Atomzuständen beinhaltet.

Ein anderer Weg zur Berechnung der Energiezustände in Übergangsmetallen wurde von Slater (1937) vorgeschlagen, die sog. Augmented-Plane-Wave Methode. Nahe an den Kernen soll das Metallpotential im wesentlichen als sphärisch angenommen werden können, zwischen den Kernen sollte es hingegen relativ flach sein. Dies führt zu folgender Modellvorstellung: in einer Kugel um den Kern, deren Durchmesser kleiner als der Ionenabstand ist, besitzt das Potential sphärische Symmetrie, außerhalb der Kugel ist es konstant ("Muffin-Tin-Potential"). Ein solches Potential ist in Abb. 11 schematisch dargestellt. Die ebenen Wellen außerhalb der Kugel

und die berechneten Wellenfunktionen mit geeigneter Energie innerhalb des Cores werden so angepaßt, daß an der Grenzfläche keine Diskontinuitäten entstehen.

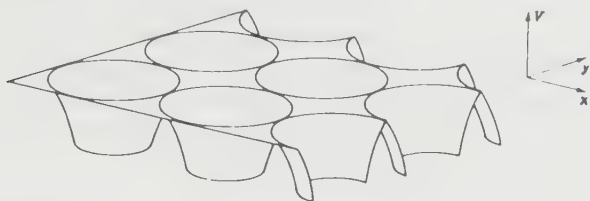


Abb.11: Schematisches Muffin-Tin Potential (aus Harrison (1970)).

Für die Streuung von Leitungselektronen an solchen nicht überlappenden Muffin-Tin Potentials kann man nun die quantenmechanische Streumatrix (bzw. T-Matrix) angeben. Man erhält auf diese Weise schließlich für den spezifischen Widerstand

$$\rho = \frac{1}{e^2} \int_0^{2k_F} S(k) |T(k, E_F)|^2 k^3 dk \quad (\text{Gl. 23})$$

Dieses Ergebnis ist formal mit Gl. 22 völlig identisch. Wird der Widerstand an amorphen Übergangsmetallen im wesentlichen durch die Resonanzstreuung an d-Niveaus bestimmt, so kann für den elektrischen Widerstand näherungsweise (Güntherodt (1978))

$$\rho = \frac{30 \pi^3 \hbar^3}{m e^2 k_F^2 E_F \Omega_{\text{At}}} S(2k_F) \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + 4(E_{\text{Res}} - E_F)^2} \quad (\text{Gl. 24})$$

$$\text{d.h. } \rho \sim S(2k_F) \quad (\text{Gl. 25})$$

geschrieben werden. Hierbei gibt Γ die Breite und E_{Res} die Energie der Streuresonanz an, die näherungsweise im Zentrum des d-Bandes liegt. Ω_{At} ist das Atomvolumen.

Die Anwendung der Boltzmannschen Transportgleichung zur Berechnung des spezifischen Widerstands wird natürlich dann zweifelhaft, wenn die mittleren freien Weglängen der Leitungselektronen kleiner werden als der mittlere Abstand benachbarter Atome, d.h. bei starken Potentialfluktuationen. Dieser Diffusionsbereich wird besser mit Methoden beschrieben, die zur theoretischen Behandlung irreversibler Prozesse in der statistischen Mechanik entwickelt wurden.

2.2. Methode von Belitz, Götze und Schirmacher

In dieser Theorie wird ausgehend vom sog. "Kubo-Formalismus" (Kubo (1957)) mit quantenfeld-theoretischen Methoden die Leitfähigkeit eines Elektronengases berechnet, das sich in einem regellosem Potential befindet. Kubo konnte zeigen, daß im Falle eines linearen Response der Leitfähigkeitstensor $\sigma_{\mu\nu}$ aus den zeitlichen Fluktuationen des Gesamtstroms des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht errechnet werden kann.

Mit einem von Götze (1978,1979) entwickelten Approximationsverfahren haben Belitz und Schirmacher (1983) unter Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung einen Ausdruck für den spezifischen Widerstand eines regellosen Metallsystems angegeben. Qualitativ ergibt sich als wichtigstes Ergebnis dieser Berechnungen, daß der spezifische Widerstand von zwei - in der Regel - entgegengerichteten Mechanismen bestimmt wird:

- Zum einen werden die Elektronen am regellosen Potential der Atome gestreut ("random scattering"). Diesem Bild liegt auch die Ziman-Theorie zugrunde. Tatsächlich gehen die Ergebnisse von Belitz und Schirmacher im Falle schwacher Streuung in eine verallgemeinerte "Ziman-Formel" über.
- Zum anderen können die Elektronen aber auch stark lokalisiert sein. In diesem Fall kommt u.U. eine Beweglichkeit der Ladungsträger infolge von Tunnelprozessen zustande ("random

tunneling"). Hierbei werden diese Hopping-Vorgänge durch Streuprozesse an Phononen verstärkt. Dieser Mechanismus des phonon-assisted-hopping wurde bereits früher von Jonson und Girvin (1979) zur Erklärung des spezifischen Widerstandes in amorphen Metallsystemen vorgeschlagen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die oben angeführten Beiträge zur Leitfähigkeit die experimentell in amorphen Metallen beobachteten Widerstandsanomalien qualitativ erklären können.

3. Supraleitung

Die fundamentalen mikroskopischen Theorien der Supraleitung (Bardeen-Cooper-Schrieffer (1957), Eliashberg (1960), McMillan (1968)) basieren in der Regel auf dem Konzept des Kristallimpulses als Folge der Translationsinvarianz des Ionengitters im Festkörper. Dieses Konzept ist im Falle der Leitungselektronen (und auch der Phononen) im amorphen Supraleiter aufgrund der atomaren Unordnung nicht mehr anwendbar. Der Wellenvektor $\underline{k}$ ist keine gute Quantenzahl mehr, und die Wellenfunktionen der Elektronen bestehen nicht mehr aus Blochzuständen. Anderson (1959) hat jedoch gezeigt, daß für die oben genannten mikroskopischen Supraleitungstheorien die Translationsinvarianz des Kristallgitters nicht vorausgesetzt werden muß, sondern daß zu jeder Elektronenwellenfunktion nur die Existenz des zeitumgekehrten Zustands grundlegend ist. Mit dieser Vorkenntnis kann man deshalb versuchen, die für den kristallinen Festkörper entwickelten Theorien und Ergebnisse in erster Näherung auch auf den amorphen Supraleiter anzuwenden.

3.1. Kritische Temperatur

Die kritischen Temperaturen supraleitender, einfacher Metalle sind im amorphen Zustand - hergestellt durch Aufdampfen auf gekühlte Substrate - i. a. recht hoch (um ca. 6K) und liegen meist über denen der kristallinen Phasen. Tunnelmessungen weisen

aus, daß das Verhältnis der supraleitenden Energielücke zu $k_B T_C$ ($2\Delta/k_B T_C$) in diesen Substanzen einen Wert um 4.5 annimmt, also deutlich über dem BCS-Wert von 3.52 liegt. Dies bedeutet, daß diese amorphen Supraleiter stark an das Phononensystem ankoppeln. Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung kann deshalb nicht mehr wie in der BCS-Theorie pauschal durch einen einzigen Parameter V beschrieben werden, sondern man muß die Abhängigkeit der Wechselwirkung von der Phononenfrequenz explizit berücksichtigen. Die in diesem Zusammenhang wichtigsten Parameter der Theorie der starken Kopplung sind die Eliashberg Funktion

$$\alpha^2(\omega) F(\omega)$$

bzw. der Elektron-Phonon-Kopplungsparameter

$$\lambda := 2 \int \frac{d\omega \alpha^2(\omega) F(\omega)}{\omega} \quad (\text{Gl. 26})$$

Hierbei bezeichnet $F(\omega)$ das Phononenspektrum des Supraleiters und $\alpha^2(\omega)$ ein über die Fermifläche gemitteltes Matrixelement der Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

Von McMillan wurde 1968 eine Näherungslösung für die Übergangstemperatur angegeben, in die allerdings das spezielle Phononenspektrum von Niob eingeht. Hiernach sollte folgender Zusammenhang gelten:

$$T_C = \frac{\theta_D}{1.45} \exp \left[- \frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right] \text{ mit } \mu^* \approx 0.1 \quad (\text{Gl. 27})$$

θ_D ist die Debyetemperatur des Festkörpers. In dieser Arbeit erhält McMillan auch eine Faktorisierung für λ :

$$\lambda = \frac{N(E_F) \langle I^2 \rangle}{\langle \omega^2 \rangle M} \quad (\text{Gl. 28})$$

Dabei bedeuten

$N(E_F)$	die elektronische Zustandsdichte an der Fermikante
$\langle I^2 \rangle$	ein gemitteltes Elektron-Phonon-Matrixelement
M	die Ionenmasse

$\langle \omega^2 \rangle$ eine mittlere quadratische Phononenfrequenz

Der neben θ_D für die kritische Temperatur entscheidende Parameter ist demnach der Elektron-Phonon-Kopplungsparameter λ .

Der für einfache Metalle experimentell gefundene T_C -Anstieg im amorphen Zustand gegenüber der kristallinen Phase wird von Bergmann (1971, 1976) im wesentlichen auf eine Erhöhung des Elektron-Phonon-Matrixelements $\alpha^2(\omega)$ zurückgeführt. Im amorphen Zustand sind zusätzliche Elektron-Phonon Streuprozesse zugelassen, die den Kristallimpuls nicht zu erhalten brauchen. Aufgrund der etwas lockereren Packung der Ionen im amorphen Metall verglichen mit dem kristallinen Festkörper wird das Phononenspektrum $F(\omega)$ zwar weicher, d.h. die Zahl der Phononen bei niedriger Frequenz wird erhöht, jedoch reicht diese Erhöhung nicht aus, den (experimentell gefundenen) hohen Beitrag von $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ bei kleinen Energien zu verstehen.

In erster Näherung ist der Wechselwirkungsoperator zwischen einem Elektron und der Auslenkung eines einzigen Atoms am Ort $\underline{R}_j$ um $d\underline{R}_j$ aus der Ruhelage in $\underline{e}_\nu$ -Richtung gegeben durch

$$\underline{\nabla}_{\underline{R}_j} W(\underline{r}) d\underline{R}_j = -\underline{e}_\nu \underline{\nabla} W(\underline{r}) d\underline{R}_j \quad (\text{Gl. 29})$$

mit dem Potential $W(\underline{r}) = \sum_j w(\underline{r} - \underline{R}_j)$.

Berechnet man hiermit das Elektron-Phonon Matrixelement $\langle I^2 \rangle$, indem man über alle möglichen Streuprozesse und alle möglichen Polarisationen mittelt, so erhält man schließlich einen Ausdruck der Struktur

$$\langle I^2 \rangle \sim \int_0^{2k_F} \dots S(k) |\tilde{w}(k)|^2 dk \quad (\text{Gl. 30})$$

(Bennemann (1980)). T_C hängt demnach über $\langle I^2 \rangle$ vom Strukturfaktor $S(k)$ ab.

Bei kristallinen Übergangsmetallverbindungen wurde von Matthias und Mitarbeitern (1957) eine T_c -Abhängigkeit von der Valenzelektronenzahl pro Atom (e/a) gefunden, wie sie in Abb. 12 dargestellt ist:

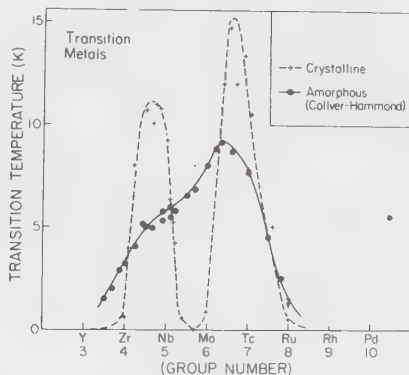


Abb. 12: Übergangstemperatur kristalliner und amorpher Übergangsmetallverbindungen als Funktion der Gruppennummer (= e/a -Verhältnis) (aus Johnson (1981)).

Demnach existieren im kristallinen Fall zwei charakteristische Peaks bei $e/a \sim 4.5$ und $e/a \sim 6.5$. Die Übergangstemperaturen amorpher d-Metallegierungen (Collver (1973)) weisen demgegenüber nur ein einziges breites Maximum bei $e/a \sim 6.5$ auf.

Die elektronische Struktur von Übergangsmetallen ist gekennzeichnet durch einen großen Beitrag von d- und f-Elektronen bei der Fermienergie E_F . In einer von Varma und Dynes (1976) durchgeführten Tight-Binding Approximation wird gezeigt, daß zwischen der elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ und dem Elektron-Phonon-Kopplungsparameter λ näherungsweise folgende Beziehung gelten sollte:

$$\lambda \sim N(E_F) W (1 \mp S) \quad (\text{Gl. 31})$$

wobei W direkt mit der Bandbreite des d-Bandes verknüpft ist und S das Überlappintegral zwischen benachbarten d-Orbitalen darstellt. Das positive (negative) Vorzeichen gilt, wenn die Fermienergie in der oberen (unteren) Hälfte des d-Bandes liegt. Im Rigid Band Modell ist in einer Legierungsreihe die Bandbreite konstant, außerdem bleibt der Abstand benachbarter Übergangsmetallatome und damit S nahezu unverändert. Die obige Gleichung impliziert in diesem Fall die Proportionalität:

$$\lambda \sim N(E_F) \quad (\text{Gl. 32})$$

Tatsächlich bestätigen z.B. Suszeptibilitätsmessungen am metallischen Glas $(\text{Mo}_{1-x}\text{Ru}_x)_{80}\text{P}_{20}$ (Johnson (1978)) die Zustandsdichte $N(E_F)$ als den T_c -bestimmenden Faktor in diesem Legierungssystem.

3.2. Kritische Felder

Da aufgrund der Unordnung der Ionen in metallischen Gläsern quasi jedes Festkörperlatticeatom als Streuzentrum für Leitungselektronen dient, sind die mittleren freien Weglängen l der Elektronen nur in der Größenordnung von einigen wenigen Atomabständen. Auf den amorphen Supraleiter sind demnach die Ergebnisse der Ginzburg-Landau Theorie (Ginzburg (1950)) im extremen "dirty limit" anwendbar. Diese Theorie liefert für die supraleitende Kohärenzlänge ξ_{GL} , die angibt auf welcher charakteristischen Längenskala der supraleitende Ordnungsparameter variieren kann:

$$\xi_{GL}(T) = 0.85 (\xi_0 l)^{1/2} (1 - t)^{-1/2} ; t = T/T_c \quad (\text{Gl. 33})$$

Hierbei bezeichnet ξ_0 die BCS-Kohärenzlänge (bei $T=0$). Für die magnetische Eindringtiefe λ_{GL} erhält man mit der Londonschen Eindringtiefe λ_L (bei $T=0$) im schmutzigen Grenzfall:

$$\lambda_{GL}(T) = 0.615 \lambda_L (\xi_0/l)^{1/2} (1 - t)^{-1/2} \quad (\text{Gl. 34})$$

Als Folge der geringen mittleren freien Weglängen werden bei amorphen Supraleitern daher die Kohärenzlängen extrem klein (3-10nm) und die magnetischen Eindringtiefen extrem groß (0.5-1 μ m); d.h. der Ginzburg-Landau Parameter

$$\kappa := \lambda_{GL}/\xi_{GL} \quad (Gl. 35)$$

erreicht sehr hohe Werte (10-100). Deshalb sind supraleitende metallische Gläser in der Regel extreme Typ-II Supraleiter mit relativ hohen oberen kritischen Feld B_{c2} .

Andererseits dringt das Magnetfeld in Form von Flußquanten bereits bei äußerst niedrigen unteren kritischen Feldern B_{c1} in den Supraleiter ein. Für B_{c1} gilt näherungsweise (Dew-Hughes (1979)).

$$B_{c1} = \frac{1}{2\kappa^2} (\ln \kappa + 0.08) B_{c2} \quad (Gl. 36)$$

Aus der Steigung des oberen kritischen Feldes in der Nähe von T_c

$$\left. \frac{dB_{c2}}{dT} \right|_{T_c} =: B'_{c2} \quad (Gl. 37)$$

und dem normalleitenden spezifischen Widerstand ρ des Supraleiters ist es möglich (siehe z.B. Johnson (1980)), den linearen Koeffizienten der elektronischen spezifischen Wärme γ und damit $N(E_F)$ zu berechnen:

$$\gamma = -22.3 \frac{B'_{c2}/(TK^{-1})}{\rho/\mu\Omega cm} \frac{mJ}{cm^3 K^2} \quad (Gl. 38)$$

$$\gamma = \frac{2}{3} k_B^2 \pi^2 N^*(E_F) = \frac{2}{3} k_B^2 \pi^2 (1 + \lambda) N(E_F) \quad (Gl. 39)$$

Aus der Messung von B'_{c2} und ρ können deshalb Rückschlüsse auf die elektronische Zustandsdichte bei der Fermienergie gezogen werden. Für die Berechnung wichtiger supraleitender Parameter aus experimentell leicht zugänglichen Meßgrößen sind noch folgende Beziehungen von Bedeutung (siehe z.B. Orlando (1979)):

$$\xi_{GL}(T=0)/nm = 18.15 \left[\langle B_{c2} \rangle / (TK^{-1}) (T_c/K) \right]^{-1/2} \quad (Gl. 40)$$

$$\lambda_{GL}(T=0)/\mu m = 6.42 \cdot 10^{-2} \left[(\rho/(\mu\Omega cm)) / (T_c/K) \right]^{1/2} \quad (Gl. 41)$$

Die Temperaturabhängigkeit dieser supraleitenden Parameter ist durch Gl. 33 bzw. Gl. 34 gegeben. Streng genommen gelten diese Zusammenhänge nur in der Nähe von T_c . Um eine Abschätzung der Größenordnung zu bekommen, sind in Tab. 4 (Abschnitt C.I.4.2) dennoch die auf $T=0$ extrapolierten Werte angegeben.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

I. Herstellung und Eigenschaften der $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Proben

1. Probenherstellung

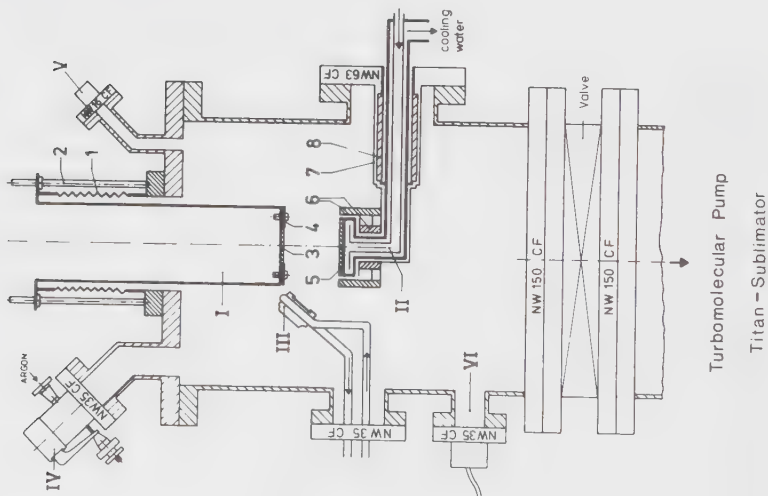
Wie im Abschnitt B.II.2 bei den Präparationsverfahren metallischer Gläser bereits erwähnt wurde, betragen die Dicken der nach den gängigen Verfahren aus der Schmelze hergestellten Proben typischerweise 15 bis $100\mu\text{m}$. Die mittleren Reichweiten von Schwerionen liegen z.B. für $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{80}\text{B}_{20}$ in der Größenordnung von einigen wenigen μm (20 MeV ^{32}S : $3.8\mu\text{m}$, 25 MeV ^{16}O : $6.8\mu\text{m}$). Da in den im folgenden beschriebenen Bestrahlungsexperimenten die atomare Nahordnung nur durch eine Verlagerung der Targetatome, nicht aber durch eine Implantation von Projektilatomen erzielt werden soll, muß die Probendicke der bestrahlten Substanzen deutlich unter der mittleren Reichweite der Projektils bleiben. Am einfachsten läßt sich diese Bedingung dadurch erfüllen, daß man dünne Filme des zu bestrahlenden Systems verwendet. Diese Filme können entweder durch Aufdampfen oder durch Aufspütern von massiven Ausgangssubstanzen hergestellt werden. Bei flüssig-abgeschreckten Bändern muß versucht werden, die Proben unter die angegebenen Reichweiten abzdünnen.

Über die Präparation amorpher $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Dünnschichten im Konzentrationsbereich $0 < x < 35$ soll im Abschnitt 1.1 dieses Kapitels berichtet werden. Der Abschnitt 1.2 befaßt sich dann mit der Herstellung und dem Abdünnen aus der Schmelze abgeschreckter $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Bänder. Da diese metallischen Gläser im Rahmen einer Kollaboration mit der Arbeitsgruppe von Prof. H.C. Freyhardt am Institut für Metallphysik der Universität Göttingen präpariert wurden, soll in dieser Arbeit hierauf nur relativ kurz eingegangen werden.

1.1. Dünnfilmpräparation

Die experimentelle Ausstattung zur Herstellung einer ternären Verbindung wie $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ durch gleichzeitiges Elektronenstrahlverdampfen aus drei verschiedenen Verdampferquellen stand nicht zur Verfügung. Deshalb wurde als Methode zur Präparation dünner Filme die Kathodenzerstäubung herangezogen. Für den Fall, daß sich die Sputterraten der Einzelkomponenten nicht allzu stark unterscheiden, bietet diese Technik zudem den Vorteil das ternäre Targetmaterial nach einer kurzen Vorsputterzeit, während der die Probe durch einen Shutter abgedeckt bleibt, praktisch in jeder Zusammensetzung nahezu stöchiometrisch absputtern und als dünne Schicht kondensieren zu können.

Die in ihren wesentlichen Bestandteilen in Abb. 13 skizzierte Sputteranlage ist z.B. bei Söldner (1980) und Hertel (1981) näher beschrieben. Die gesamte Apparatur ist zur Erlangung von Ultrahochvakuum-Bedingungen in CF-Technik aufgebaut. Nach einmaligem Ausheizen für etwa 12 Std. bei $130 - 150^\circ\text{C}$ (im Anschluß an den Einbau eines neuen Sputtertargets) konnte mit dieser Anlage - bei täglichem Sputtern und Substratwechsel - durch Pumpen "über Nacht" (ca. 12 Std.) typischerweise ein Druck von $2 \cdot 10^{-9}$ bis $2 \cdot 10^{-8}$ Torr erreicht werden. Der Enddruck ist hierbei etwas von der Art des Kathodenmaterials abhängig (massive Scheibe oder Pulvergemisch, Dampfdruck der Einzelkomponenten). Für die $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Filme bestand das Target aus einem Pulvergemisch der Ausgangselemente (Fa. Ventron, metallische Reinheit Mo: 99.95%, Ru: 99.9%, B: 99.7%). Das Pulver wurde zu einer etwa 1mm dicken Tablette ($\varnothing$ 3cm) auf eine dünne Al-Scheibe bzw. in eine zylindrische Al-Form gepreßt. Dieses Sputtertarget wurde dann entweder mit elektrisch und metallisch leitendem Epoxy-Kleber (E-Solder 3025, ACME) oder durch mechanisches Andrücken auf der wassergekühlten Kathode befestigt.



UHV - CHAMBER FOR D.C. MAGNETRON SPUTTERING

I SUBSTRATE HOLDER II SPUTTERING CATHODE

- 1 Bellow
- 2 Adjustment rods
- 3 Sapphire Substrate
- 4 Stainless steel mask
- 5 Target
- 6 Concentric magnets
- 7 Grounded shield
- 8 Feed through
- III Quartz thickness monitor
- IV Throttle valve for argon inlet
- V Thermo couple vacuum gauge
- VI Ion vacuum gauge

Abb. 13: UHV-Sputterapparat zur Herstellung der amorphen $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Filme.

Als Sputtergas wurde Argon mit einem Reinheitsgrad von 99.9999% verwendet. Es wurde im kontinuierlichen Durchfluß bei Edelgaspartialdrücken zwischen $4 \cdot 10^{-3}$ und $4 \cdot 10^{-2}$ mbar gearbeitet. Der Druck wurde hierbei mit Hilfe eines thermoelektrischen Dosierventils konstant gehalten. Beim Einstellen des Sputterdrucks wurde, um eine unnötige Belastung der Turbomolekularpumpe zu vermeiden, der Pumpquerschnitt zwischen Rezipient und Turbopumpe reduziert. Auch mit verminderter Saugleistung blieb der Druck in der Präparationskammer jedoch kleiner als $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ Torr. Um möglichst saubere Vakuumbedingungen auch während des Sputterns aufrechtzuerhalten, wurde unmittelbar vor dem Aufstäuben eines Films die Getterwirkung des Titansublimators durch Aufdampfen einer frischen Ti-Schicht optimiert.

Es wurden zwei verschiedene Sputterkathoden verwendet, die sich im wesentlichen nur durch die Anordnung der Magnete unterscheiden. Die Magnete dienen zur Erhöhung der Ionisationsdichten im Plasma - vor allem bei niedrigen Gasdrücken. Gesputtert wurde im Gleichspannungsbetrieb (D.C.), d.h. die Kathode lag auf negativem Potential, der Substrathalter war wie die gesamte restliche Apparatur geerdet. Bei jedem Sputterzyklus wurde jeweils auf zwei Saphirsubstrate der Abmessungen $0.5\text{mm} \times 10\text{mm} \times 20\text{mm}$ (bzw. $0.5\text{mm} \times 10\text{mm} \times 16\text{mm}$) aufgestäubt; d.h. bei jedem Run wurden gleichzeitig zwei Proben hergestellt, die mit #No A und #No B bezeichnet wurden. Durch das Anbringen geeigneter V2A-Masken vor den Substraten konnten die Filme gleich in für Vierpunkt-Widerstandsmessungen geeigneten Geometrien präpariert werden. Zur Erzeugung reproduzierbarer amorpher Schichten wurden die Saphirplättchen während des Sputterns durch Einfüllen von flüssigem Stickstoff in den Vorratsbehälter des Substratträgers auf eine Temperatur von 77K abgekühlt.

Die Stromstärke der Entladung wurde in der Regel auf 25mA begrenzt. In einigen Fällen (bis #30A) lag der Plasmastrom sogar unter diesem Wert ($\sim 15\text{mA}$). Auf diese Weise wurden Sputterraten erzielt, die je nach Targetzusammensetzung zwischen 2 und 10nm/min variierten.

1.2. Präparation aus der Schmelze abgeschreckter Bänder

Die in dieser Arbeit bestrahlten $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Bänder wurden nach dem Melt-Spinning Verfahren hergestellt. Hierbei wird die durch Zusammenschmelzen im Lichtbogen erzeugte und durch mehrmaliges Umschmelzen homogenisierte Ausgangslegierung durch induktives Heizen in einem BN-Tiegel aufgeschmolzen und auf eine rotierende Cu-Trommel aufgesprüht. Um den Verunreinigungsgrad im metallischen Glas möglichst gering zu halten, wurde die Schmelze im Vakuum von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Torr abgeschreckt. Die auf diese Weise hergestellten Bänder variierten in ihrer Dicke ganz erheblich (zwischen 15 und $25 \mu\text{m}$). Zudem waren sie mit einer Breite von 0.2 - 0.3mm äußerst schmal. Gerade die Beschränkung in der Breite der Proben bereitete bei einer Vierpunkt-Kontaktierung erhebliche Schwierigkeiten bzw. machte eine ideale Kontaktierung nahezu unmöglich.

Im as-quenched Zustand waren die Bänder natürlich für die Schwerionenbestrahlung zu dick. Es mußten deshalb geeignete Abdünnverfahren gefunden werden. Hierzu bietet sich zunächst das Abdünnen in Säuren oder das Elektropolieren an. Beide Verfahren können jedoch u.U. zum bevorzugten Auslösen einer Einzelkomponente aus der ternären Legierung führen. Versuche die Dicke des metallischen Glases durch Walzen zu reduzieren, scheiterten an der extremen Härte der Bänder. Es gelang jedoch die Proben durch mechanisches Polieren mit Schleifpapier auf die erforderlichen Bandstärken abzdünnen. Die Dicken der Bestrahlungsproben wurden mit einem induktiven Weggeber vermessen; sie sind in Tab. 1 angegeben. Die supraleitenden Eigenschaften der Bänder wurden durch das Abdünnen nicht signifikant verändert.

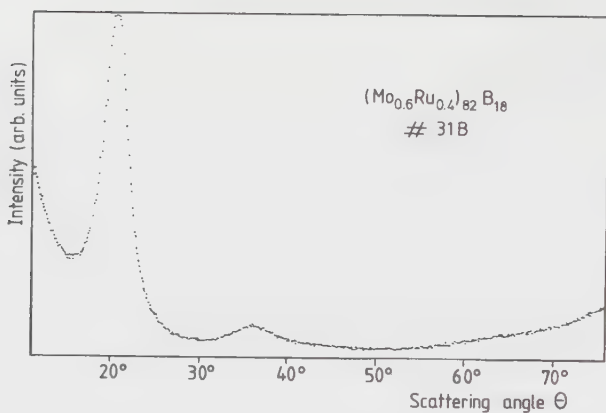
Probennummer	2	3	4	6	7	8
Dicke in μm	5.5 ± 0.5	5.4 ± 0.3	4.4 ± 0.2	4.5 ± 0.3	4.4 ± 0.2	4.5 ± 0.5

Tab. 1: Dicke der abgedünnten $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Bänder über dem zu bestrahlenden Bereich.

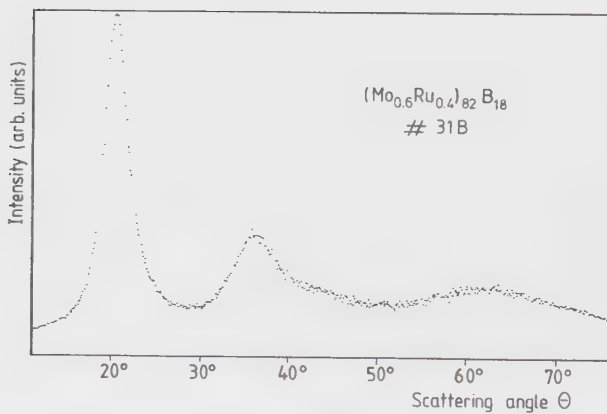
2. Struktur- und Stöchiometriebestimmung

2.1 Röntgenbeugung

Die Strukturanalysen an allen in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden durch Röntgenbeugung mit monochromatischer $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung durchgeführt. Das hierzu verwendete Diffraktometer arbeitet nach dem Prinzip der Seemann-Bohlin Fokussierung. Die Röntgenstrahlung fällt hierbei unter extrem kleinem Einfallswinkel ($0-10^\circ$) auf die Oberfläche der Probe. Dieser Einfallswinkel wird während der Aufnahme des Spektrums konstant gehalten (typisch 6°). Auf diese Weise wird die effektive Dicke der Proben gegenüber dem konventionellen Bragg-Brentano Verfahren stark erhöht, was einen erheblichen Intensitätsgewinn in der gebeugten Strahlung bedeutet. Dies ist von besonderer Wichtigkeit bei der Untersuchung dünner Filme. Die Fokussierungsbedingung ist erfüllt für einen Kreis, der die Oberfläche der Proben tangiert und den Fokus des Primärstrahls schneidet. Auf diesem Fokussierungskreis bewegt sich der Detektor (Szintillationszähler). Der meßbare Winkelbereich in θ liegt zwischen 10 und 76° , was bei einer Wellenlänge von 0.15405nm Impulsüberträgen k von 15 bis 80 nm^{-1} entspricht. Der Detektor kann mit einem Schrittmotor auf $1/1000^\circ$ in θ positioniert werden. Die Spannungsversorgung des Schrittmotors wird hierbei von einer Steuereinheit auf Mikroprozessorbasis geregelt (Woznik (1981)). Die Spektren wurden in der Regel mit einer Durchfahrgeschwindigkeit von $0.2^\circ/\text{min}$ aufgenommen. Die verstärkten Zählimpulse können entweder mit Hilfe eines Ratemeters in ein analoges Signal umgewandelt werden, oder digital gezählt und in der Schrittmotorsteuerung zwischengespeichert werden. Über eine serielle Leitung können die Daten dann auf einen PDP 11/03 Computer überspielt und permanent (z.B. auf Diskette) gesichert werden. Da der Abstand zwischen Detektor und Probe vom Beugungswinkel abhängt, muß das gemessene Spektrum mit einem Geometriefaktor korrigiert werden. Diese Korrektur wird ebenfalls am Computer durchgeführt. Die Abbildungen 14a und 14b zeigen typische Röntgenspektren eines $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Films vor bzw. nach der Geometriekorrektur.



(a)



(b)

Abb. 14: Typisches Röntgenspektrum eines $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Films vor (a) bzw. nach (b) der Geometriekorrektur.

Das 1. Maximum in der Intensität der gebeugten Strahlung liegt bei $\theta=20.6(5)^\circ$, das 2. Maximum bei $\theta=36^\circ$. Setzt man modellmäßig eine beim nächsten Nachbarabstand r_{NN} deltaförmige Verteilungsfunktion $G(r) = \delta(r - r_{NN})$ an, so erhält man folgenden Zusammenhang zwischen der Lage des 1. Maximums k_p und r_{NN} (Bieger (1983)):

$$k_p \cdot r_{NN} = 7.73$$

Da $\theta = 20.6^\circ$ einem k -Wert von 28.7nm^{-1} entspricht, ergibt sich hieraus ein nächster Nachbarabstand r_{NN} von 0.269nm . Dies stimmt ziemlich genau mit der Summe der Atomradien von Molybdän und Ruthenium (0.274nm) überein.

Abb. 15 zeigt, daß durch Sputtern auf gekühlte Substrate der Konzentrationsbereich der amorphen Phase gegenüber den Abschreck-Techniken aus der Schmelze, bei denen die amorphe Phase ohne kristalline Ausscheidungen nur für $10 < x < 24$ erzielt wird, deutlich erweitert werden kann. Auch für reines $\text{Mo}_{60}\text{Ru}_{40}$ sind keinerlei kristalline Phasen im Röntgenspektrum zu erkennen. Mit zunehmendem Borgehalt nimmt die Breite des 1. Maximums in $I(k)$ deutlich zu, während die Lage des Peakmaximums im Rahmen der Meßgenauigkeit unverändert bleibt. Trägt man wie in Abb. 16 die Halbwertsbreite des 1. Maximums $\Delta\theta$ gegen den Borgehalt x auf, so findet man einen nahezu linearen Zusammenhang. Geht man davon aus, daß sich schärfere Strukturen in $I(k)$ auch in schärferen Strukturen in $G(r)$ widerspiegeln (dies wird durch Berechnungen an konkreten Beispielen unterstützt), kann diese Verbreiterung des 1. Maximums vermutlich auf eine mit der Borkonzentration zunehmende Verschmierung der einzelnen Koordinationsschalen zurückgeführt werden. Der mittlere Abstand nächster Metallatome bleibt im Rahmen des obigen Modells unverändert. Die Halbwertsbreite $\Delta\theta$ ist hierbei als Breite des Peaks auf halber Höhe definiert.

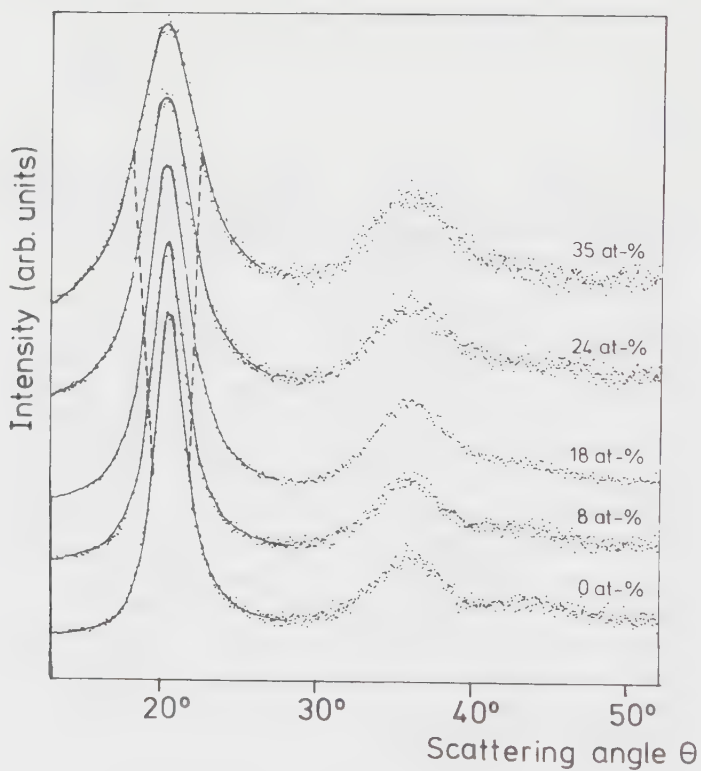


Abb. 15: 1. und 2. Maximum der Röntgenintensität für $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Filme mit unterschiedlichem Borgehalt.

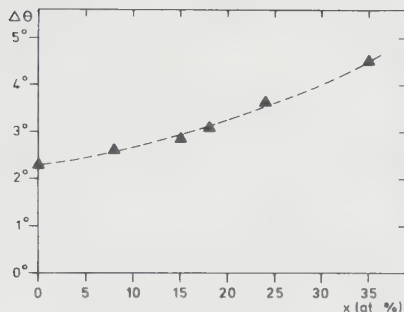


Abb. 16: Halbwertsbreite $\Delta\theta$ des 1. Maximums der gebeugten Röntgenstrahlung als Funktion des Borgehalts x.

2.2 Kombinierte Rückstreu- und Rückstoßanalyse, Augerelektronenspektroskopie

Aufgrund möglicher präferentieller Sputtereffekte oder eventueller Inhomogenitäten im Sputtertarget können leichte Abweichungen zwischen der Stöchiometrie des Targets und der Zusammensetzung des aufgestäubten Films bestehen. Um diesen Sachverhalt zu überprüfen, braucht man also eine Methode die chemische Zusammensetzung eines Mo-Ru-B Films auf Saphirsubstrat (Al_2O_3) möglichst zerstörungsfrei zu ermitteln. Die Bedingung der zerstörungsfreien Analyse läßt naß-chemische Verfahren ausscheiden. Nukleare Resonanzmethoden resultieren u.U. in einer Aktivierung der Probe, was ebenfalls vermieden werden sollte. Am geeignetsten erscheint in diesem Zusammenhang die kombinierte Rückstreu- und Rückstoßanalyse anwendbar zu sein, die in unserer Arbeitsgruppe nahezu zum Standardverfahren entwickelt wurde. Bei dieser Methode

erhält man zudem Informationen über die Dicke der Filme.

Zum Nachweis von Bor auf Saphirsubstrat im Rückstoß wird ein möglichst schweres Projektil benötigt. Das schwerste Projektil, das zum damaligen Zeitpunkt am Erlanger Tandembeschleuniger zur Verfügung stand, war ^{32}S . Da die Massen der Isotope von Mo und Ru überlappen, wird für die Rückstreu-spektroskopie ein Projektil mit hoher Massentrennung benötigt. Auch diese Bedingung wird von den Schwefelionen erfüllt. Da die Massentrennung proportional zur Energie ist, wurde für die Analyse die höchst mögliche Energie von 30 MeV gewählt. Mit Detektoren unter 172.5° und 120° sollte versucht werden, die schwersten Ru-Isotope ^{104}Ru (18.6at%) und ^{102}Ru (31.6at%) vom restlichen (Mo,Ru)-Anstieg zu trennen. Unter Annahme eines natürlichen Isotopengemisches läßt sich dann das Mo zu Ru Verhältnis bestimmen. Die Rückstoßspektren wurden unter 30° aufgenommen, da bei kleineren Winkeln die Energieverschmierung durch Oberflächenrauigkeit zunimmt, während bei größeren Winkeln die Zahl der nachweisbaren Ejektile und deren Massentrennung abnehmen. Die Mylarfolie vor dem Detektor in Vorwärtsrichtung wurde mit $8.5\mu\text{m}$ derart optimiert, daß die gestreuten Projektile nur noch am niederenergetischen Ende des Rückstoßspektrums erscheinen. Man hat somit unter diesen Bedingungen die beste Energieauflösung. Die Probe muß während der Analyse unter einem Tilt von 70° zum Strahl gestellt werden, um in den 30° Detektor zu treffen.

Abb. 17 zeigt das Rückstoßspektrum eines $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{84}\text{B}_{16}$ Films. Leider wurde während der Analyse das Aufwachsen von Kohlenstoff auf der Probenoberfläche beobachtet. Dies führte zu einer Verschmierung der Borkante. Außerdem verhinderte das Aufwachsen von Kohlenstoff die Trennung der schwersten Ru-Isotope vom restlichen (Mo,Ru)-Anstieg. Aus diesem Grund konnten mit der kombinierten Rückstreu- und Rückstoßanalyse nur Aussagen über die Borkonzentration, den maximalen Sauerstoffgehalt der Proben und die Schichtdicke der Filme gemacht werden. Da wegen der nur geringen Borzählrate die Untersuchungen mit langen Beschleunigerzeiten verbunden sind, wurden nur einige wenige Proben analy-

siert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Aus diesen Werten wurde ein Skalierungsfaktor zwischen der Stöchiometrie des Targets und der Zusammensetzung des gesputterten Films errechnet. Die Borkonzentrationen aller übrigen Filme wurden mit Hilfe dieses Faktors aus der nominellen Zusammensetzung des Targets ermittelt.

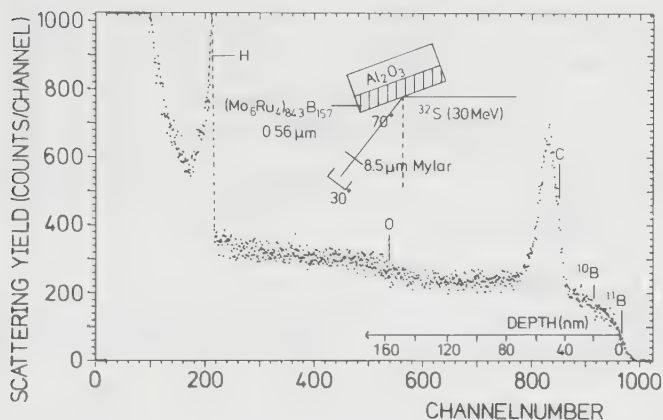


Abb. 17: Rückstoßspektrum von $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{84}\text{B}_{16}$ bei 30° Stoßwinkel und Tilt 70° . Projektil: ^{32}S (30 MeV), Absorber: $8.5\mu\text{m}$ Mylar.

Probe	2A	4A	5A	8B
Borkonz. x (at%)	12.4 ± 1.6	15.5 ± 2.3	15.5 ± 2.3	15.7 ± 2.0
Max. O-Konz. (at%)	5.1	4.4	4.9	1.3
Schichtdicke (nm)	530 ± 40	540 ± 40	610 ± 40	560 ± 40

Tab. 2: Ergebnisse der kombinierten Rückstreu- und Rückstoßanalyse für einige $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Filme.

Das Mo zu Ru Verhältnis wurde mit Hilfe der quantitativen Augerelektronenspektroskopie bestimmt. Hierbei wurden die Proben durch Beschuß mit Elektronen einer Energie von 3 keV zur Augerelektronenemission angeregt. Der Nachweis und die Energieseparation der emittierten Elektronen erfolgte in einem Zylinderspiegelanalysator (CMA) mit Sekundärelektronenvervielfacher. Da diese Methode stark oberflächensensitiv ist, muß die Oberfläche der Probe vor der Analyse durch Sputtern mit 2.5 keV Argonionen gereinigt werden. Dabei kann die Zusammensetzung der Probenoberfläche durch präferentielles Sputtern verändert werden. Da Mo und Ru nahezu gleiche Atommassen besitzen, ist hierdurch für das Verhältnis Mo zu Ru jedoch keine Verfälschung der Ergebnisse zu befürchten. Man erhält aus diesen Messungen für dieses Verhältnis tatsächlich den Wert 1.5. Allerdings ist mit 20% der Fehler dieser Analyse relativ hoch.

Details der Rückstreu- bzw. Rückstoßuntersuchung und der Augerelektronenspektroskopie an $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ findet man bei Brenner (1982).

3. Experimentell ermittelte Meßgrößen, Fehlerbetrachtung

Der spezifische Widerstand wurde immer in Vierpol-Geometrie gemessen. Die Abweichungen in der Stromkonstanz der verwendeten Stromquellen (Knick, Modell J41 bzw. J45) sind kleiner als $5 \cdot 10^{-4}$. Die Ströme wurden dabei so gewählt, daß die an den Proben auftretenden Spannungen zwischen 1 und 10 mV lagen. Dies war in der Regel bei einem Strom von 100 μA oder 1 mA der Fall. Die Auflösungen der benutzten Digitalvoltmeter betrugen 10 nV (Keithley Modell 181) bzw. 100 nV (Dana Modell 5800 bzw. 5800A). Thermospannungen wurden durch mehrmaliges Umpolen des Stroms und Mittelwertbildung eliminiert. Der Tieftemperaturwiderstand ρ_{LT} wurde bei 25 K gemessen. Diese Temperatur liegt genügend weit über der Übergangstemperatur, um Einflüsse supraleitender Fluktuationen auf ρ_{LT} zu vermeiden.

Bei der resistiven Messung der supraleitenden Phasenübergänge wurden die Meßströme sukzessive erniedrigt bis bei weiterem Reduzieren keine Veränderungen mehr in der Sprungtemperatur und im Verlauf der Übergangskurve durch kritische Stromeffekte oder Erwärmung der Proben auftraten. Diese Prozedur wurde auch im höchsten Magnetfeld wiederholt. Typischerweise wurden die Phasenübergänge mit einem Probenstrom von $10\mu\text{A}$ aufgenommen. Die Stromdichte beträgt hierbei etwa $1\text{A}/\text{cm}^2$. Die an der Probe abfallende Spannung wurde mit einem Vorverstärker (Linseis N31) um einen Faktor 100 (bzw. 200) verstärkt und auf den Y-Eingang des Schreibers (HP 7001AM bzw. Keithley PM 8133) gegeben. Zur Messung der Temperatur wurden alternativ folgende Fühler verwendet:

- Temperaturen unter 40K wurden mit kalibrierten Kohle-Glas- bzw. Ge-Widerständen mit einem relativen Fehler von 1/1000 gemessen.
- Für die Temperaturen im Bereich zwischen 40 und 300K wurden Pt-Widerstände verwendet (Fehler über 150K < 1%, unter 150K bis zu 7%).
- Temperaturen über 300K wurden mit Fe-Konstantan Thermoelementen ermittelt.

Zur detaillierten Darstellung der oft recht scharfen supraleitenden Phasenübergänge wurde der Spannungsabfall am Temperaturfühler teilweise kompensiert (HP 3420A bzw. Keithley 181), und die Abweichung entsprechend verstärkt. Schematisch ist der Meßaufbau zur Aufnahme der supraleitenden Übergänge in Abb. 18 dargestellt. Als kritische Temperatur T_c wird die Temperatur definiert, bei der der Widerstand auf die Hälfte des normalleitenden Wertes gesunken ist. Die Übergangsbreite T_ϕ bezeichnet die Differenz der beiden Temperaturen, bei denen der Widerstand noch 90% bzw. 10% des normalleitenden Wertes beträgt.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfeldes $B_{c2}(T)$ wurden die supraleitenden Phasenüber-

gänge in verschiedenen Magnetfeldern bis maximal 6 Tesla aufgenommen. Die Magnetfeldstärke wurde mit einer Hallsonde (Lake Shore LHGT 321) gemessen. Bedingt durch den Aufbau der Tieftemperatur-Bestrahlungsanlage (siehe hierzu auch C.II.1) war das Magnetfeld hierbei parallel zur Probenoberfläche orientiert. Die Steigung des oberen kritischen Feldes in der Nähe von T_c , also

$$\left. \frac{dB_{c2}}{dT} \right|_{T_c} =: B'_{c2}$$

wurde durch lineare Regression (im linearen Bereich) der $B_{c2}(T)$ -Kurve ermittelt.

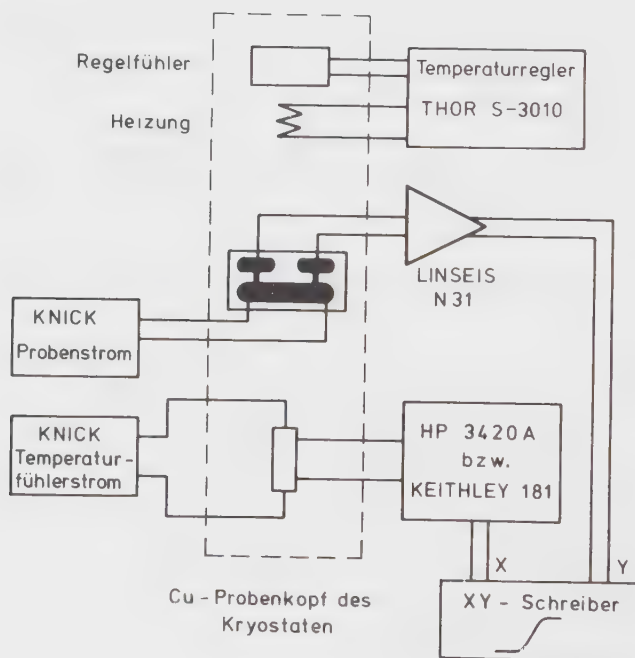


Abb. 18: Schematische Darstellung der Messung des supraleitenden Phasenübergangs.

4. Charakterisierung des Ausgangszustands der Proben; Abhängigkeit physikalischer Parameter von der Borkonzentration und den Präparationsbedingungen

4.1 Elektrischer Widerstand

Die Bestimmung des Absolutwertes des spezifischen Widerstandes ist aufgrund von Fehlern bei der Messung der geometrischen Dimensionen der Proben problematisch. Man muß hier durchaus mit einem Fehler von bis zu 25% rechnen. In Tab. 3 sind neben mehreren anderen physikalischen Parametern, die typisch für den jeweiligen Borgehalt sind, auch die spezifischen Widerstände der Filme angegeben. Auf die Abhängigkeit des Widerstands von den Präparationsbedingungen – insbesondere vom Argondruck während des Sputterns – soll erst in Abschnitt 4.3 näher eingegangen werden. Man erkennt aus der Tabelle, daß Filme, die bei Drücken $< 1 \cdot 10^{-2}$ mbar aufgestäubt wurden, einen spezifischen Widerstand in der für metallische Gläser erwarteten Größenordnung besitzen. Für eine Borkonzentration von 16at% liegt der spezifische Widerstand bei etwa $170\text{--}180 \mu\Omega\text{cm}$ und ist damit etwas größer als der von Johnson und Williams (1979) für flüssig-abgeschreckte $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{84}\text{B}_{16}$ Gläser ermittelte Wert ($125 \pm 20 \mu\Omega\text{cm}$). Hierbei wurde für die Dicke der Proben der durch Rückstreuung gemessene Wert eingesetzt. Wegen des großen zeitlichen Aufwands der Rückstreuungsmessungen konnten derartige Untersuchungen nicht an allen Proben durchgeführt werden. Da jedoch die relativen Schichtdicken der Filme zueinander mit Hilfe eines Schichtdickenmonitors bei der Präparation gemessen wurden, können durch Bestimmung des Vierpol-Widerstands auch die spezifischen Widerstände der entsprechenden Filme ins Verhältnis gesetzt werden. Hierbei stellt man fest, daß für Borkonzentrationen bis zu 24at% keine signifikanten Änderungen in ρ auftreten. Der spezifische Widerstand der $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{65}\text{B}_{35}$ Filme liegt jedoch deutlich höher (ca. $220 \mu\Omega\text{cm}$).

Im folgenden werden die spezifischen Widerstände meist normiert auf den Tieftemperaturwert angegeben. Die Genauigkeit des

normierten Widerstandes wird hauptsächlich durch die Genauigkeit der verwendeten Stromquelle bestimmt.

Probe	Borkonz. x (at%)	Argondruck $p_{Ar}(10^{-3} \text{ mbar})$	T_c (K)	T_ϕ (mK)	$-B'_{c2}$ (T/K)	$\rho(\mu\Omega \text{ cm})$
4A	16	40	5.43	118	2.98	900
5A	16	40	5.67	153	2.89	745
8B	16	30	6.37	14	2.70	200
28B	16	8	6.71	14	2.86	180
29A	16	8	6.73	15	2.73	180
33B	18	8	6.10	38	3.02	-
35B	18	4	6.20	29	3.00	(170-180)
41B	24	8	5.64	55	-	-
42B	24	8	5.46	58	2.95	-
47B	8	8	7.63	15	-	-
48B	8	8	7.50	16	2.99	-
50A	0	8	8.40	8	-	-
51B	0	8	8.37	4	2.75	-
54B	35	8	4.43	96	-	-
57B	35	8	4.25	66	3.00	(220)

Tab. 3: Repräsentative Parameter für $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Filme mit unterschiedlichen Borkonzentrationen x bzw. unterschiedlichen Sputterdrücken p_{Ar} .

Die amorphen $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Proben besitzen sowohl als kalt-kondensierter Film, als auch als aus der Schmelze abgeschrecktes Band einen negativen Temperaturkoeffizienten im spezifischen Widerstand. In Abb. 19 sind typische $\rho(T)$ -Kurven im Temperaturbereich von 10 - 300K für verschiedene Borkonzentrationen dargestellt. Hierbei wurden die Widerstände auf den Tieftemperaturwert ρ_{LT} normiert. Der Temperaturkoeffizient $\alpha = (1/\rho)d\rho/dT$ ist leicht abhängig vom Borgehalt der Filme (Abb. 20). Sein Absolutwert bei 280K steigt von $1.28 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ für x=0 bis auf

$1.76 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ für $x=35$, wo ein Sättigungsverhalten zu beobachten ist. Diese Werte wurden einer linearen Regression im Bereich zwischen 180 und 280K entnommen.

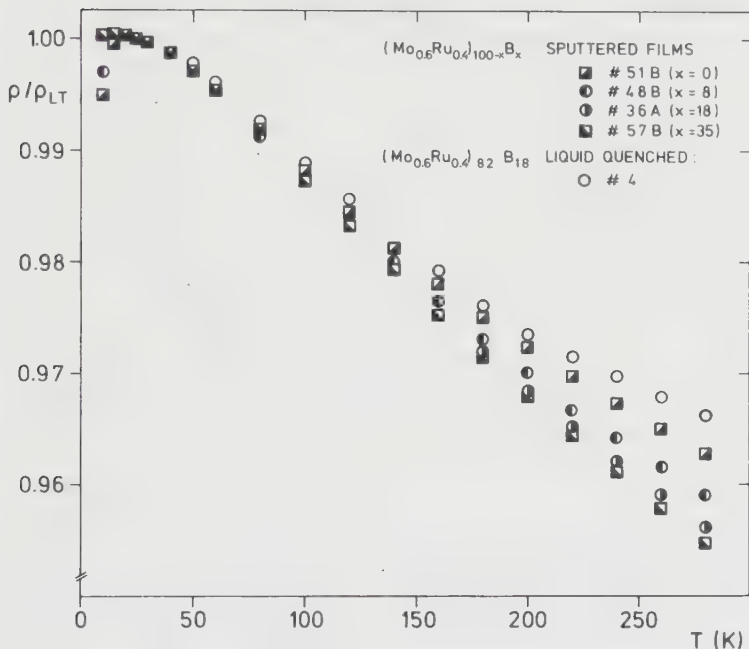


Abb. 19: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands für $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Proben mit unterschiedlichen Borkonzentrationen.

In Abb. 19 ist auch der $\rho(T)$ -Verlauf einer flüssig-abgeschreckten $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Probe eingetragen. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstands ist mit $\alpha(280\text{K}) = -1.01 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ etwas geringer als die des vergleichbaren Films.

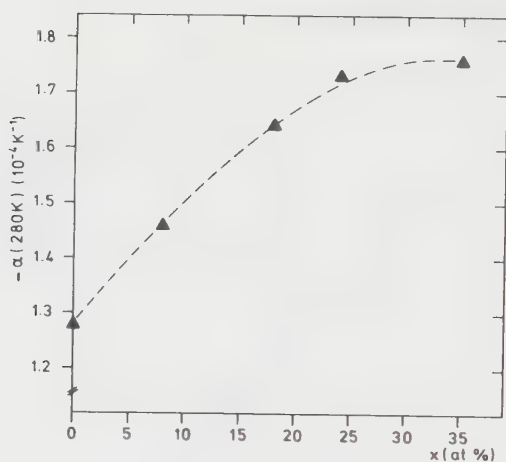


Abb. 20: Temperaturkoeffizient α gemessen bei 280K als Funktion der Borkkonzentration x .

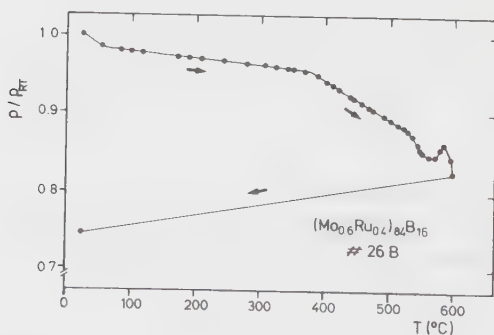


Abb. 21: Spezifischer Widerstand normiert auf den Raumtemperaturwiderstand ρ_{RT} für Temperaturen bis zur Kristallisation.

Die Temperaturabhängigkeit eines $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{84}\text{B}_{16}$ Films für Temperaturen bis zu etwa 600°C wird in Abb. 21 wiedergegeben. Die Probe wurde hierbei in einem selbstgebauten Temperofen, der in Abschnitt C.II.4 näher beschrieben wird, mit konstanter Aufheizrate erwärmt. Parallel dazu wurde der Vierpol-Widerstand des Films gemessen. Man erkennt deutlich zwei Bereiche unterschiedlicher Steigung, in denen der Widerstand linear mit der Temperatur abnimmt. Bei einer Temperatur knapp über 350°C scheinen demnach in der amorphen Struktur Umordnungsprozesse abzulaufen, deren physikalische Natur jedoch nicht geklärt werden konnte. Bei Temperaturen nahe bei 600°C beginnen sich die ersten Anzeichen einer Kristallisation anzudeuten. Nach einem leichten Widerstandsanstieg (Entstehung kristalliner Keime) fällt der Widerstand in charakteristischer Weise. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur zeigt die Probe einen linearen Temperaturverlauf mit positiver Steigung, wie er für kristalline Legierungen zu erwarten ist. Tatsächlich findet man ab Temperaturen von $600 - 650^{\circ}\text{C}$ auch im Röntgenspektrum deutliche kristalline Peaks.

4.2 Supraleitende Parameter

Die supraleitenden Parameter einiger typischer $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Filme sind ebenfalls in Tab. 3 aufgeführt. In Abb. 22 ist die Abhängigkeit der Sprungtemperatur von der Borkonzentration aufgetragen. Jeder eingetragene Punkt gibt eine Mitteilung über mehrere verschiedene Proben gleicher Stöchiometrie wieder. Die senkrechten Balken stellen die maximale Abweichung in T_c für Proben der gleichen Zusammensetzung dar, die waagrechten Balken verdeutlichen den Fehler in der Borkonzentration. Man findet ein lineares Absinken der kritischen Temperatur mit zunehmendem Borgehalt. Die Steigung beträgt $110\text{mK/at\%}$. Die Sprungtemperatur für amorphe $\text{Mo}_{60}\text{Ru}_{40}$ Dünnsfilme liegt bei 8.4K . Dies ist mit dem auf $x=0$ extrapolierten Wert flüssig-abgeschreckter $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Proben (Johnson (1980)) identisch. Wie man sieht, liegen die Übergangstemperaturen der gesputterten Filme leicht über denen der aus der Schmelze abgeschreckten Bänder.

Hierfür können neben möglichen Abweichungen in der Absoluteichung der Temperaturfühler geringfügige Unterschiede in der strukturellen Nahordnung oder Differenzen in der Zusammensetzung der Proben, die nur nominell bestimmt wurden, verantwortlich gemacht werden.

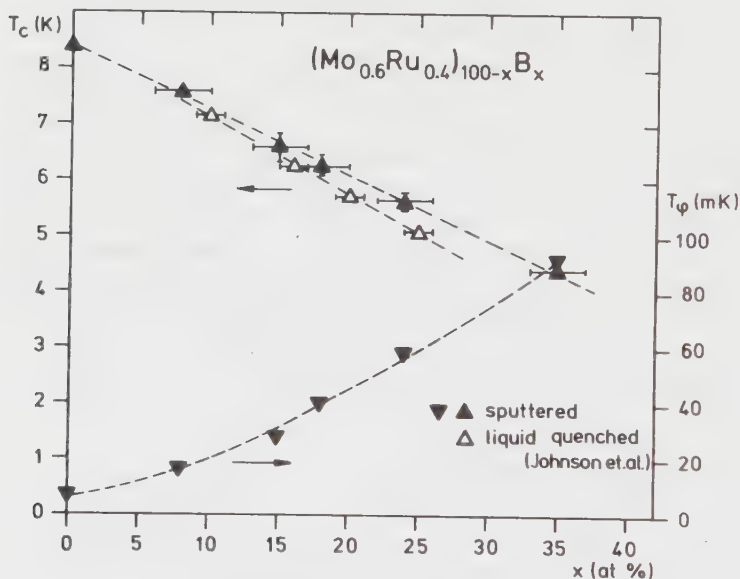


Abb. 22: Kritische Temperatur T_c und Übergangsbreite T_ϕ als Funktion des Borgehalts x .

Auch die Übergangsbreite T_ϕ hängt in charakteristischer Weise vom Borgehalt ab (siehe ebenfalls Abb. 22). Während die supraleitenden Phasenübergänge für $x=0$ bis zu 4mK schmal werden, steigt die Übergangsbreite für Borkonzentrationen von 35at% bis etwa 100mK an. Dies ist möglicherweise auf die gleiche Verschmierung der Nahordnung (nächster Nachbarabstände) zurückzuführen wie die Verbreiterung der Röntgenbeugungsstrukturen, die in Abschnitt C.I.2.1 diskutiert wurde.

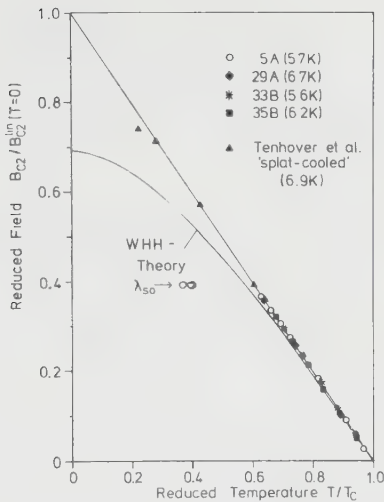


Abb. 23: Reduziertes kritisches Feld als Funktion der reduzierten Temperatur für $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$.

In Abb. 23 ist die Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfelds B_{c2} normiert auf den Wert $B_{c2}^{\text{lin}}(T=0)$, den man bei einer linearen Extrapolation des $B_{c2}(T)$ -Verlaufs für $T=0$ erhält, gegen die reduzierte Temperatur $t = T/T_c$ aufgetragen. Unsere experimentellen Meßmöglichkeiten an der Bestrahlungsanlage sind leider auf Felder ≤ 6 Tesla beschränkt; man erkennt jedoch auch in diesem Bereich eine Abweichung der Meßpunkte von den Vorhersagen der Werthamer-Helfand-Hohenberg (1966) Theorie (WHH). Dabei ist in Abb. 23 der höchst mögliche theoretische Verlauf eingezeichnet, den man für einen unendlich großen Parameter der Spin-Bahn-Streuung ($\lambda_{SO} = \infty$) erhält. Richtig deutlich werden diese Abweichungen jedoch erst bei höheren Magnetfeldern. Deshalb sind in Abb. 23 auch Messungen von Tenhover et al. (1981) aufgenommen, die an flüssig-abgeschreckten $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{86}\text{B}_{14}$ durchgeführt wur-

den. Die Ursache dieser Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment können zum einen in einem Versagen der Relaxationszeit-Näherung liegen, die zur Herleitung der WHH-Theorie benutzt wird (Tenhover (1981)) oder in Inhomogenitäten des Probenmaterials (Carter (1981)). Solche Probeninhomogenitäten führen zu einer Verteilung des Elektronendiffusionskoeffizienten $D = 1/3 \cdot v_F \cdot l$ (v_F : Fermigeschwindigkeit, l : mittlere freie Weglänge), der früher als konstant angenommen wurde.

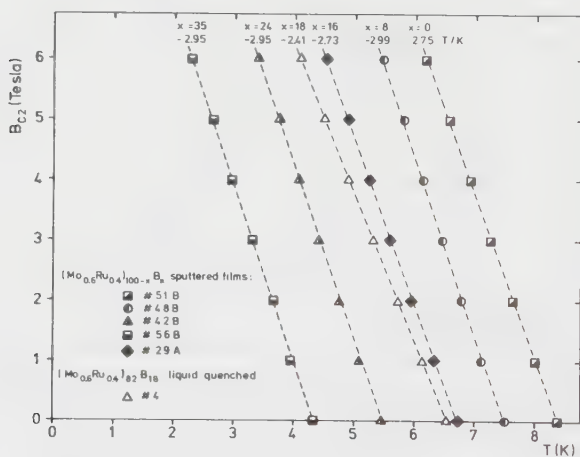


Abb. 24: $B_{c2}(T)$ für $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Proben mit unterschiedlicher Borkonzentration.

Die Steigung des oberen kritischen Feldes B_{c2}' ist bei gesputterten Filmen signifikant höher als bei flüssig-abgeschreckten Proben. In Abb. 24 sind einige typische $B_{c2}(T)$ -Verläufe für Dünnsfilme unterschiedlicher Stöchiometrie und $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Bänder dargestellt. Für die aus der Schmelze abgeschreckte Probe wurde ein B_{c2}' -Wert von 2.4 T/K gemessen. Eine eindeutige Korrelation zwischen der Steigung von B_{c2} und dem Borgehalt x bzw. der kritischen Temperatur T_c bei Filmen ist nicht zu erkennen. Zudem variieren die B_{c2}' -Werte für Proben gleicher Stöchiometrie durch-

aus bis zu 5%.

Kritische Temperatur T_c	6.73K
Steigung d. krit. Feldes B_{c2}	2.73T/K
spez. Widerstand ρ	180 $\mu\Omega\text{cm}$
e ⁻ -ph. Kopplungsparameter λ	0.59
Koeff. der elektron. spez. Wärme γ	2.8 $\frac{\text{mJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2}$
el. Zustandsdichte $N(E_F)$	0.37 $\frac{\text{Zustände}}{\text{eV} \cdot \text{Atom} \cdot \text{Spin}}$
Kohärenzlänge $\xi_{GL}(T = 0)$	4.2nm
Eindringtiefe $\lambda_{GL}(T = 0)$	0.33 μm
Ginz. Landau Parameter κ	79
oberes kritisches Feld linear extrapoliert ($B_{c2}^{\text{lin}}(T = 0)$)	18.3T
unteres kritisches Feld $B_{c1}(T = 0)$	$\sim 7\text{mT}$

Tab. 4: Am Beispiel von #29A aus T_c , ρ und B_{c2} abgeleitete physikalische Parameter von amorphen $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{84}\text{B}_{16}$ Filmen.

Am Schluß dieses Teilkapitels sind in Tab. 4 exemplarisch an Hand der Probe 29A (Dünnsfilm der Zusammensetzung $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{84}\text{B}_{16}$) einige wichtige elektronische Parameter angegeben, die zur Charakterisierung des supraleitenden und normalleitenden Zustands der Filme dienen. Hierbei wird im wesentlichen auf die in Abschnitt B.III.3 des Theorieteils zusammengestellte Ergebnisse der Ginzburg-Landau Theorie zurückgegriffen.

Der Elektron-Phonon-Kopplungsparameter λ wurde über den gemessenen Wert der kritischen Temperatur T_c aus der McMillan Gleichung berechnet ($\theta_D = 310\text{K}$, $\mu^* = 0.08$ wie bei Missel (1981) angegeben).

4.3 Einfluß der Präparationsbedingungen

Das Auffälligste in Tab. 3 sind zweifellos die ungewöhnlich hohen spezifischen Widerstände der Filme 4A und 5A. Diese Proben wurden bei vergleichsweise hohen Argondrücken von $4 \cdot 10^{-2}$ mbar gesputtert. Auch bei Probe 8B, die bei $p_{\text{Ar}} = 3 \cdot 10^{-2}$ mbar präpariert wurde, liegt der spezifische Widerstand noch signifikant höher als die Widerstände von Filmen, die bei einem Edelgasdruck unter 10^{-2} mbar hergestellt wurden. Diese Korrelation zwischen Widerstand und Argondruck wurde auch bei unter äquivalenten Bedingungen gesputterten amorphen Nb-Si Schichten gefunden (Bieger (1983)).

Die mittleren freien Weglängen abgesputterter Targetatome sind bei hohen Argondrücken recht gering. Bei einem Druck von $6 \cdot 10^{-2}$ mbar beträgt die freie Weglänge noch etwa 2mm. Vom Aufdampfen unter derartigen Bedingungen ist bekannt, daß die verdampften (Metall)-Atome zu kleinen Clustern kondensieren können (Perenboom (1981)). Dies ist vermutlich auf eine starke Abkühlung des Metалldampfes durch Stöße mit den Edelgasatomen zurückzuführen, wobei die Sättigungsdampfdichte der Metallatome überschritten wird. Ähnliche Prozesse sollten demnach beim Sputtern mit hohen Gasdrücken auch erwartet werden können. Dieses Zusammenklustern der abgesputterten Targetatome oder ganzer Atomgruppen würde u.U. eine granulare Struktur des aufgestäubten Films mit geringer Packungsdichte zur Folge haben. Der elektrische Widerstand eines solchen Films hängt natürlich in entscheidendem Maße von der Kopplung zwischen den Clustern ab und sollte wesentlich über dem des homogenen Materials liegen.

Da die supraleitende Sprungtemperatur zwar nur im geringeren Maße vom Argondruck bzw. dem damit korrelierten Widerstand ab-

hängt (Abb. 25), aber dennoch ein Absinken von T_c um maximal 1K mit zunehmendem Sputterdruck (bis $4 \cdot 10^{-2}$ mbar) beobachtet wird, sollte die eindimensionale Ausdehnung der hier vorliegenden Cluster von der Größenordnung der Kohärenzlänge sein. Eine granulare Struktur dieser Filme würde auch das starke Anwachsen der Übergangsbreiten T_ϕ erklären, das ebenfalls aus Tab. 3 hervorgeht.

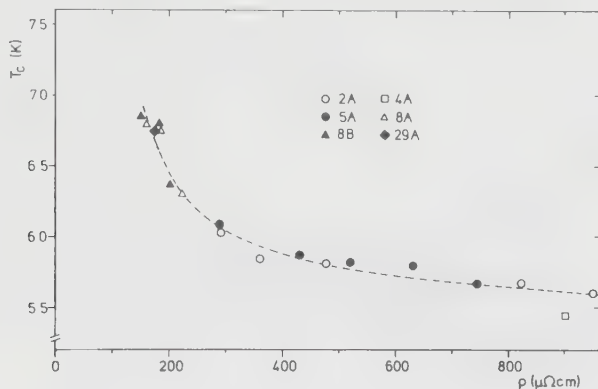


Abb. 25: T_c als Funktion des spezifischen Widerstands. (Hier sind bei den "granularen" Filmen bereits auch Bestrahlungsdaten einbezogen.).

II. Tieftemperaturbestrahlungs- und Relaxationsexperimente

1. Überblick über die Bestrahlungsapparatur

Alle Bestrahlungsexperimente wurden an der Tieftemperatur-Bestrahlungsanlage des Erlanger Tandembeschleunigers durchgeführt. Um den effektivsten Verlagerungsquerschnitt auszunützen, wurden alle Filme mit Schwefelionen, dem schwersten zur Verfügung stehenden Projektil, bestrahlt. Die größten S^{4+} -Ionenströme wur-

den bei einer Energie von 20 MeV erzielt. Da es nicht gelang, die aus der Schmelze abgeschreckten Bänder weiter als auf $4\text{--}5\mu\text{m}$ abzu-dünnen, mußte bei deren Bestrahlung auf 25 MeV Sauerstoffionen ausgewichen werden. Die Reichweite von O-Ionen dieser Energie ist mit $7\mu\text{m}$ in $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{80}\text{B}_{20}$ etwa doppelt so groß wie die von 20 MeV S-Ionen ($3.8\mu\text{m}$).

Die Bestrahlungsanlage (Abb. 26) besteht aus einem auf dem Deckel einer gewöhnlichen Streukammer montierten Badkryostaten mit supraleitender Magnetspule und einem zweiten auswechselbaren He-Kryostaten, der über eine differentielle Pumpstufe in eine mit dem Hochvakuum der Kammer verbundene Bohrung des feststehenden Magnetkryostaten eingeschleußt werden kann. Sie ist z.B. bei Adrian (1978) näher beschrieben. Mit Hilfe einer motorisch angetriebenen Hubvorrichtung kann der sog. Einsteckkryostat mit den montierten Bestrahlungsproben in seiner Höhe im weiten Bereich verändert werden. Auf diese Weise können ohne Aufzuwärmen die Proben entweder in der Strahlebene oder im Zentrum des supraleitenden Magneten positioniert werden. Details des verwendeten Probenkryostaten findet man z.B. bei Söldner (1980).

Um über die gesamte Fläche der Probe eine homogene Bestrahlung zu erzielen, wurde der Strahlfleck des Ionenstroms vor der Bestrahlung auf einem Quarz kontrolliert und zunächst mit einem Quadrupoldublett zu einem senkrechten Strich (bzw. einer Ellipse) defokussiert. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Höhe des Strahlflecks die Höhe der Proben deutlich überschreitet. Der Ionenstrahl wurde dann in horizontaler Richtung elektrostatisch über die Proben gewedelt. Über die an einem Blendensystem abfließenden Ionenströme konnte der Strahl relativ zur Probenoberfläche symmetrisch positioniert werden. Dieses Blendensystem dient außerdem zur Bestimmung der Ionendosis. Die Bestrahlung der Proben erfolgte in mehreren Teilschritten bis zur Höchstdosis. Nach jeder Teildosis wurden die kritische Temperatur T_c , der Tieftemperaturwiderstand $\rho_{LT} = \rho(25\text{K})$ und nach ausgewählten Schritten auch die Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes $B_{c2}(T)$ der bestrahlten Probe gemessen.

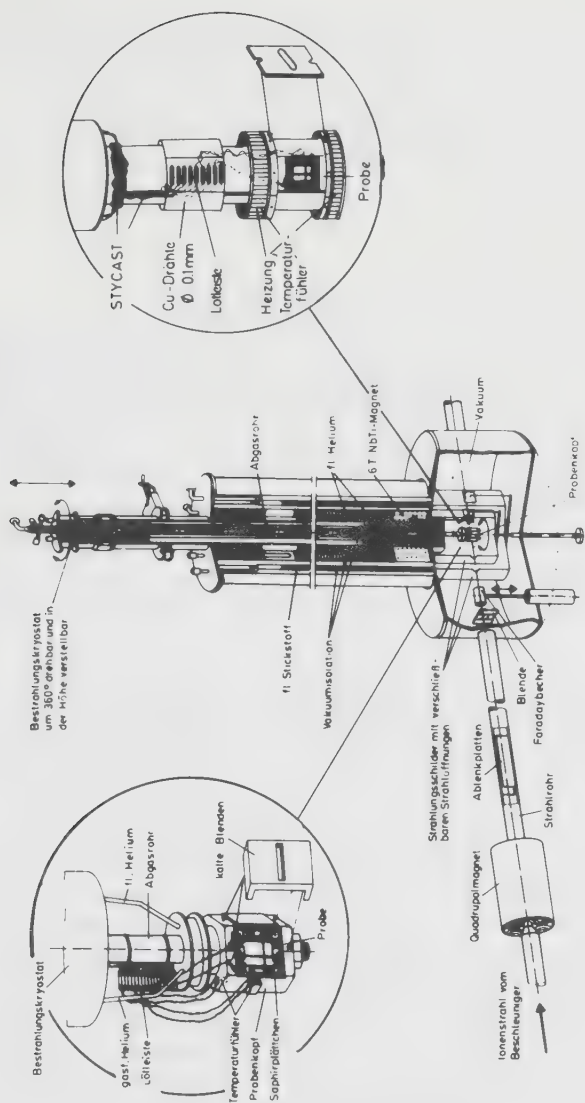


Abb. 26: Schematische Darstellung der Tieftemperatur-Bestrahlungsanlage.

Die Höchstdosen lagen für Schwefel bei $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ und für Sauerstoff bei $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Im Anschluß an die Bestrahlung wurde ein isochrones Ausheilprogramm bis Raumtemperatur mit einer 10-minütigen Haltezeit bei jeder Ausheiltemperatur T_A durchgeführt. Nach jeder Ausheilstufe wurden die Proben zur Messung von T_C , ρ_{LT} und $B_{C2}(T)$ wieder abgekühlt.

2. Probenmontage

Da schon durch den Herstellungsprozeß ein guter Wärmekontakt zwischen der aufgesputterten Schicht und dem elektrisch isolierenden, aber gut wärmeleitenden Saphirsubstrat bestand, bereitete die Montage der Filme auf dem Cu-Probenkopf des Einsteckkryostaten keine Schwierigkeiten. Die Kontaktierung der Filme erfolgte entweder mit Leitsilber, wobei $100 \mu\text{m}$ lackisolierte Drähte an die Potential- bzw. Stromabgriffe angeklebt wurden, oder durch Preßkontakte. Im ersten Fall wurden die Saphirplättchen mit dem gleichen elektrisch und wärmeleitenden Epoxy-Kleber, der auch zur Befestigung der Sputtertargets diente, direkt auf dem Probenkopf des Kryostaten fixiert. Bei Verwendung von Preßkontakten wurde zwischen Saphirsubstrat und Probenkryostat eine dünne Schicht Wärmeleitfett (Apiezon N) aufgetragen. Die Bestrahlungstemperatur konnte bei dieser Art der thermischen Ankopplung und bei Ionenströmen bis zu 100 nA unter 30 K gehalten werden.

Die Kontaktierung und Ankopplung der Bänder gestaltete sich wesentlich schwieriger. Da die Proben nur $0.2\text{--}0.3 \text{ mm}$ breit und zudem auch noch extrem hart waren, scheiterten alle Versuche eine ideale Vierpol-Geometrie auszustanzen oder auszuschneiden. Das Anbringen dünner Cu-Drähte durch Punktschweißen resultierte in einer starken lokalen Erwärmung und in einer Kristallisation der Proben. Mit Leitsilber bzw. Epoxy-Kleber befestigte Drähtchen lösten sich durch thermische Kontraktion bzw. Ausdehnung der Proben entweder beim Abkühlen auf He-Temperatur oder bei der Bestrahlung. Die Bänder wurden schließlich wie in Abb. 27 dargestellt, mit dem elektrisch leitenden Epoxy-Kleber auf Saphir-

plättchen aufgeklebt, in die zuvor vier Silberkontaktflächen ein-gebrannt worden waren. Durch die Kontaktierung von der Rückseite wird vermieden, daß ein Teil der Probe durch den Kontakt verdeckt und daher nicht mitbestrahlt wird. Im bestrahlten Bereich wurde zwischen metallischem Glas und Saphir eine dünne Schicht Apiezon N zur besseren Wärmeableitung aufgetragen. Das gesamte Saphir-plättchen wurde dann ebenfalls mit einer dünnen Fettschicht auf die Probenfläche des Kryostaten gedrückt.

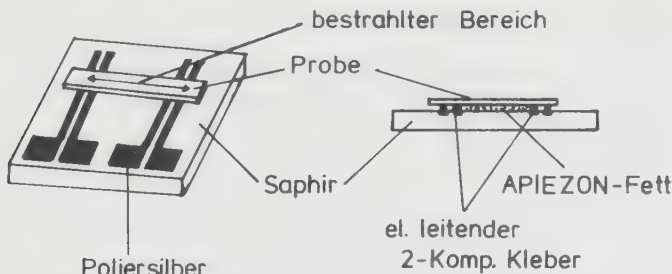


Abb. 27: Kontaktierung der $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Bänder (schematisch).

Alternativ zu dieser Kontaktierung wurden auch bei Bändern Preßkontakte verwendet. Die Anordnung der Kontakte war hierbei ebenfalls in Reihe. Die Nachteile einer solchen Kontaktierungsmethode sind offensichtlich:

Geringfügige Verschiebungen der Spannungskontakte bzw. der Proben relativ zu den Kontakten, die z.B. durch größere Temperaturveränderungen oder durch mechanische Erschütterungen hervorgerufen werden können, führen zu Veränderungen im Spannungssignal, d.h. zu Sprüngen im gemessenen Widerstand. Da Federkontakte zudem eine gewisse mechanische Führung benötigen, läßt es sich nicht vermeiden, daß ein geringer Teil der Bänder zwischen den Spannungssonden nicht mitbestrahlt wird, d.h. die kritische Temperatur und der spezifische Widerstand eines gewissen Prozentsatzes der Probe durch Bestrahlung nicht verändert wird.

Wegen der verglichen mit den Filmen schlechteren thermischen Ankopplung der Bänder an den Kryostaten lag die Bestrahlungstemperatur bei den aus der Schmelze hergestellten metallischen Gläsern in der Größenordnung von 80K. Dies läßt sich aus der vor Bestrahlung gemessenen Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der Bänder und dem Ausheilverhalten bestrahlter Proben abschätzen.

3. Defektstruktur bei Schwerionenbestrahlung

Eine detaillierte Beschreibung des Strahlenschadens in metallischen Gläsern findet man z.B. bei Klaumünzer (1982). Das primäre Ereignis besteht aus einem Stoß des Projektils mit einem Targetatom. Hierbei wird die Energie T auf das Targetatom übertragen. Dieser Prozeß wird durch den Wirkungsquerschnitt $d\sigma/dT$ beschrieben. Ein verlagertes Targetatom der Energie T kann seinerseits wieder $\nu(T)$ andere Targetatome verlagern. Vernachlässigt man den Legierungscharakter der amorphen Substanz, so erhält man bei einer Ionenfluenz Φt (Teilchen/Fläche) für die Zahl n der Verlagerungen pro Targetatom:

$$n = \Phi t \int_{T_d}^{T_m} \nu(T) \frac{d\sigma}{dT} dT$$

wobei T_d eine effektive Verlagerungsenergie angibt und T_m den maximalen Energietransfer zwischen Projektil (Masse M_1 , Ladung Z_1e , Energie $\bar{E}$) und Targetatom (M_2 , Z_2e) darstellt:

$$T_m = 4 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \bar{E}$$

Für große Energietransfers nähert sich $d\sigma/dT$ dem Rutherfordwirkungsquerschnitt $d\sigma_R/dT$. Für kleine übertragene Energien muß die Abschirmung der Kernladung von Projektil und Target berücksichtigt werden. Mit den Abkürzungen

$$x = (Z_1 Z_2 e^2 / (4\pi\epsilon_0 a))^2 M_1 / (M_2 \bar{E})$$

$$a = 0.8853 a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}$$

$$a_0 = 5.29 \cdot 10^{-11} \text{ m (Bohrscher Radius)}$$

erhält man nach einer Arbeit von Schiøtt und Thomsen (1972)

$$\frac{d\sigma}{dT} = \begin{cases} d\sigma_R/dT = \pi a^2 \times T^{-2} & 8.2x < T \\ 0.35 \pi a^2 x^{1/2} T^{-3/2} & 4 \cdot 10^{-4} x < T \leq 8.2x \end{cases}$$

Durch Wechselwirkung mit den Elektronen des Festkörpers wird die Energie des Projektils beim Durchdringen des Films reduziert. In $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{80}\text{B}_{20}$ beträgt der elektronische Energieverlust bei einer Schichtdicke von $0.5\mu\text{m}$ etwa 4 MeV. Deshalb wurde für $\bar{E}$ der Mittelwert $\bar{E} = 20 \text{ MeV} - 4/2 \text{ MeV} = 18 \text{ MeV}$ eingesetzt. Die genauen Werte der Verlagerungsenergien im metallischen Glas $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ sind leider nicht bekannt. Im kristallinen Mo beträgt die Verlagerungsenergie etwa 60eV. Da es sich im amorphen Festkörper um eine metastabile Struktur handelt, ist es wohl sinnvoll etwas kleinere Werte anzusetzen. Die folgende Modellrechnung bezieht sich deshalb auf:

$$T_d(\text{Mo}, \text{Ru}) = 40\text{eV} \quad T_d(\text{B}) = 30\text{eV}$$

Mit diesen Werten läßt sich die Energie $\bar{T}$ angeben, die bei einem primären Stoßprozeß auf ein verlagertes Targetatom im Mittel übertragen wird. Wenn man hierbei über alle drei Atomsorten (gewichtet mit der jeweiligen Konzentration) mittelt, erhält man

$$\bar{T} \approx 1100\text{eV}$$

Nimmt man an, daß etwa die Hälfte dieser Energie in elastischen Stößen dissipiert wird, die nicht zu Verlagerungen führen, läßt sich die mittlere Zahl der Verlagerungen pro primär angestoßenes Targetatom mit

$$\bar{\nu} = \bar{T} / (2\bar{T}_d) \approx 14 \quad (\bar{T}_d: \text{mittlere Verlagerungsenergie})$$

angeben. Bei einer maximalen Dosis von $7 \cdot 10^{15} \text{ S/cm}^2$ erhält man so Defektkonzentrationen von etwa 0.4 dpa (displacement per atom).

4. Beschreibung der Relaxationsexperimente

Relaxationsexperimente wurden nur an Filmen durchgeführt. Die Proben wurden hierbei im Vakuum von etwa 10^{-5} Torr auf die jeweilige Auslagerungstemperatur T_A aufgeheizt und dann 1h bei dieser konstanten Temperatur gehalten. Die Filme wurden mit Fe-derkontakten aus V2A-Stahl auf einen Keramikhalter gepreßt (Abb. 28), in den mäanderförmig ein Heizleiter eingelassen war. Auf diese Weise konnte parallel zum Aufheizen der Widerstand der Proben mitgeschrieben werden. Die Temperatur der Filme wurde mit

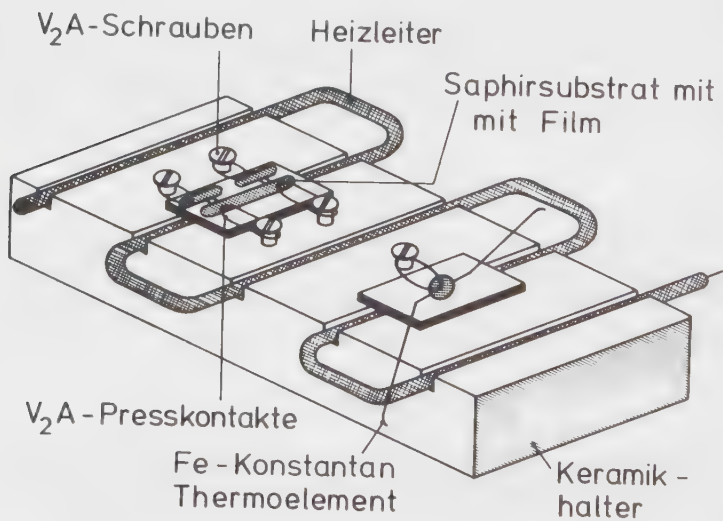


Abb. 28: Kernstück des verwendeten Temperofens, in dem auch die in-situ Widerstandsmessungen durchgeführt wurden.

einem Fe-Konstantan Thermoelement kontrolliert, das an einer zum Film völlig äquivalenten Position montiert wurde. Die höchsten mit diesem Temperofen erreichten Temperaturen lagen bei 650°-700°C. Höhere Temperaturen führten zu einer Zerstörung des Heizleiters.

D. ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER BESTRAHLUNGS- UND RELAXATIONS- EXPERIMENTE

I. $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Dünnsfilme

1. Bestrahlung und Erholung ungetemperter (as-prepared) Filme

In diesem Abschnitt werden die Bestrahlungsergebnisse an ungetemperten $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Filmen dargestellt. Die Proben mußten nach der Präparation bei 77K für die Bestrahlungsexperimente natürlich zunächst auf Raumtemperatur aufgewärmt werden. Dieser Zustand der Filme wird im folgenden immer als der "as-prepared"-Zustand bezeichnet. Alle Meßgrößen X mit der Bezeichnung X(as-prep.) beziehen sich auf den so definierten Zustand der Probe.

1.1 Elektrischer Widerstand

Im kristallinen Metall bzw. in einer kristallinen Legierung wird der spezifische Widerstand durch Einzeldefekte, wie Leerstellen und Zwischengitteratome oder durch ganze Agglomerate dieser Defekte erhöht, da Gitterfehler als zusätzliche Streuzentren für Leitungselektronen dienen. Ein Maß für die Defektkonzentration eines kristallinen Festkörpers ist der bei tiefen Temperaturen gemessene Restwiderstand. Bei einer Bestrahlung findet man im kristallinen Fall in der Regel eine Erhöhung des Restwiderstands durch das Einbringen zusätzlicher Defekte in die kristalline Struktur. Beim amorphen Metall ist die Situation gänzlich anders. Die Struktur ist von vornherein bis auf eine gewisse Nahordnung ungeordnet. Eine Bestrahlung könnte einerseits zu kurzreichweitigen Atomverlagerungen führen, die die Nahordnung reduzieren, andererseits könnte sie aber auch durch das Auslösen von Relaxationsprozessen die Ordnung über einige wenige Atomabstände erhöhen oder sogar die Bildung von kristallinen Keimen induzieren. Die Frage, wie sich diese Veränderungen schließlich

auf den elektrischen Widerstand auswirken, ist zunächst völlig offen.

Abb. 29 zeigt im logarithmischen Dosismaßstab einen Überblick über das Verhalten des Tieftemperaturwiderstands $\rho_{LT} = \rho(25K)$ von $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{100-x}B_x$ Filmen unterschiedlicher Borkon-

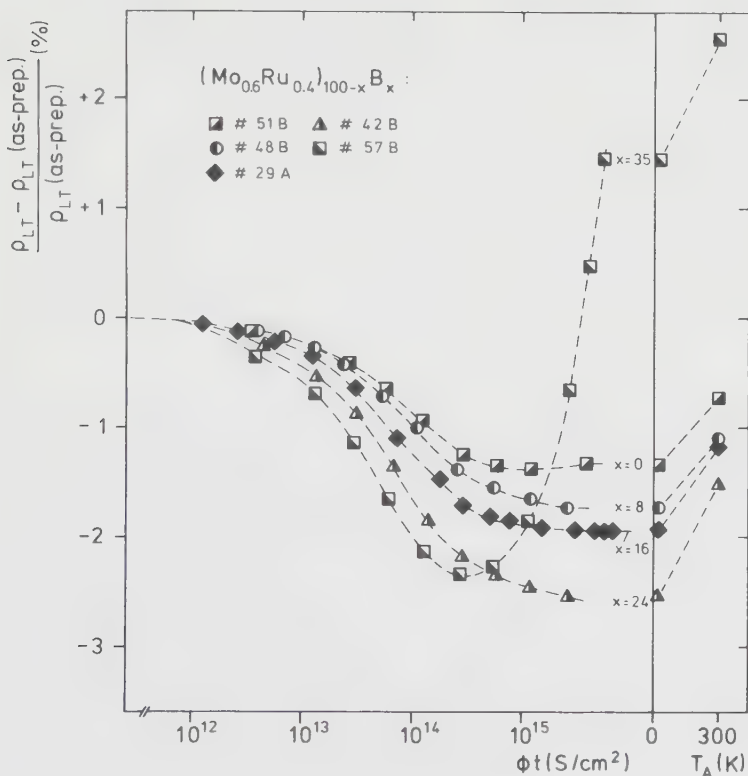


Abb. 29: Relative Änderung des Tieftemperaturwiderstands verschiedener $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{100-x}B_x$ Filme bei Bestrahlung bzw. Erholung bis Raumtemperatur.

zentration bei Tieftemperaturbestrahlung mit 20 MeV S-Ionen. Aufgetragen ist die relative Änderung des Widerstands im Vergleich zum Anfangswert $\rho_{LT}(\text{as-prep.})$. Die Größe des Effekts ist verglichen mit den Bestrahlungseffekten in kristallinen supraleitenden Verbindungen (Al₅- oder Chevrelphasen) gering. Dies war aufgrund des Sättigungsverhaltens des spezifischen Widerstands (Abschnitt B.III.2) bei amorphen Legierungen zu erwarten. Der Tieftemperaturwiderstand sinkt um 1-3% bei Bestrahlung. Dabei nimmt der Widerstand bereits nach den kleinsten Dosisstufen signifikant ab; bei Fluenzen größer als etwa $5 \cdot 10^{14} \text{ S/cm}^2$ erreicht ρ_{LT} einen Sättigungswert. Der Sättigungswert ist deutlich korreliert mit dem Borgehalt der Filme. Die Bestrahlungseffekte werden mit zunehmender Borkonzentration größer. Bei Filmen mit 35at% Bor findet man eine Anomalie im Hochdosisbereich. Bei Dosen $> 5 \cdot 10^{14} \text{ S/cm}^2$ beobachtet man eine Aufspaltung des resistiv gemessenen, supraleitenden Phasenübergangs in zwei Bereiche unterschiedlicher kritischer Temperaturen (siehe hierzu nächsten Abschnitt). Dies deutet auf eine strukturelle Phasenseparation hin, die sich auch in einem Ansteigen des Tieftemperaturwiderstandes bemerkbar macht.

Der Wert des "Rest"-Widerstands ρ_{LT} nach Erholung bis Raumtemperatur im Anschluß an die Bestrahlung ist ebenfalls in Abb. 29 eingetragen. Bei den ersten Bestrahlungsexperimenten an dieser Substanz (z.B. Probe 29A) wurde das Erholungsprogramm in relativ engen Temperaturschritten ($\Delta T_A = 25\text{K}$) durchgeführt (Abb. 30). Man erkennt an Hand der Abb. 30, daß auch die Ausheilung der Bestrahlungseffekte bereits bei den niedrigsten Ausheiltemperaturen T_A beginnt und sich kontinuierlich bis Raumtemperatur fortsetzt. Es treten keine ausgeprägten Stufen im Erholungsverhalten auf, die Prozesse mit definierter Aktivierungsenergie widerspiegeln würden. Die der Erholung zugrundeliegenden Relaxationsabläufe in der amorphen Struktur müssen deshalb mit einer breiten Verteilung von Aktivierungsenergien beschrieben werden.

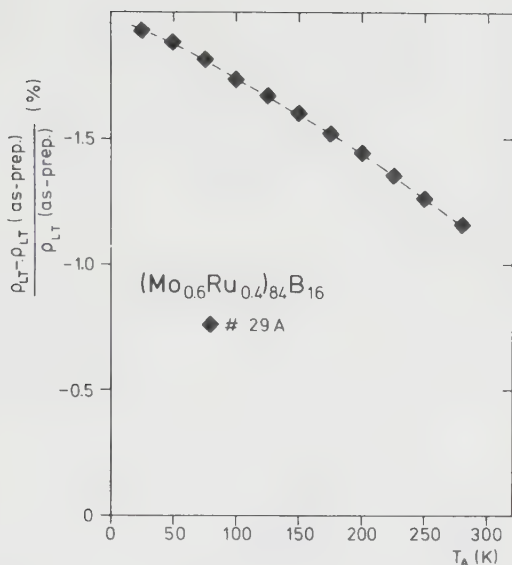


Abb. 30: Typisches Ausheilverhalten bis Raumtemperatur eines bestrahlten $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{84}\text{B}_{16}$ Films ($\Phi t = 7 \cdot 10^{15} \text{ S/cm}^2$).

Die Röntgenanalyse bestrahlter Filme zeigt, daß die Proben auch nach Bestrahlung und anschließender Raumtemperatur-Erholung amorph bleiben. In den Spektren sind keinerlei Anzeichen kristalliner Phasen zu erkennen. Während die Lage des ersten Maximums der Röntgenintensität $I(\theta)$ (bzw. $I(k)$) im Rahmen der Meßgenauigkeit unverändert bleibt, nimmt die Halbwertsbreite des 1. Maximums bei bestrahlten Filmen signifikant zu (quantitative Details in Abschnitt D.I.3). Dies deutet auf eine Reduzierung der Nahordnung bei Ionenbestrahlung hin. Auch bei der Probe 57A mit 35 at% Bor, die bei höheren Ionenfluenzen eine Aufspaltung des supraleitenden Phasenübergangs und einen Anstieg in ρ_{LT} zeigt, sind keinerlei kristalline Peaks nachweisbar. Bei der sich abzeichnenden Phasenseparation handelt es sich deshalb offensichtlich um eine Entmischung in zwei amorphe Phasen, oder die Kristallite sind noch so klein, daß sie keine nachweisbaren Braggreflexe auf dem

amorphen Untergrund im Röntgenspektrum erzeugen. Dies wäre im Einklang mit den Beobachtungen von Johnson und Mitarbeitern (1980), die im metallischen Glas $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ für Borkonzentrationen größer als etwa 18 at% ebenfalls eine Tendenz zur Entmischung in zwei amorphe Phasen finden. Auch das $\rho(T)$ -Verhalten der bestrahlten und raumtemperatur-erhaltenen Filme ist nahezu mit dem vor Bestrahlung identisch. Dies verdeutlicht ein Vergleich von Abb. 31 mit Abb. 19.

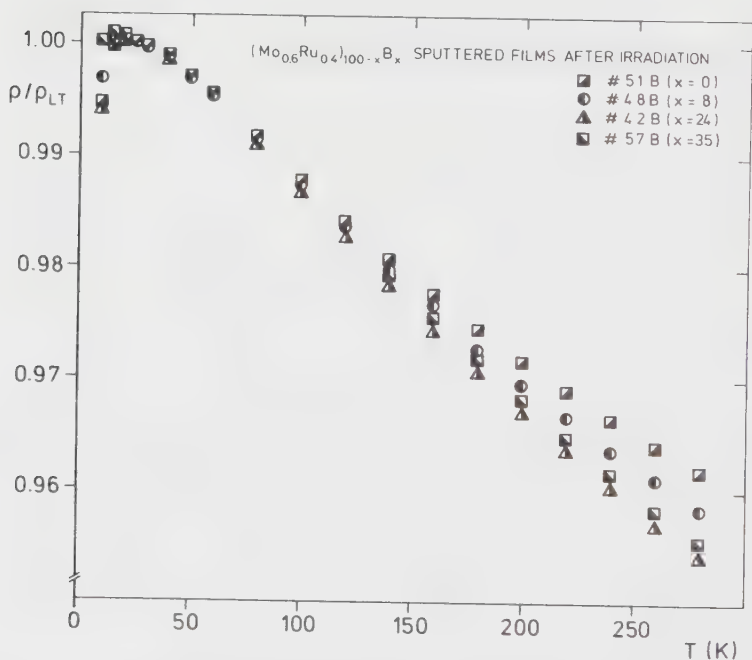


Abb. 31: $\rho(T)$ bis Raumtemperatur für bestrahlte und raumtemperatur-erholte $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Filme unterschiedlicher Borkonzentration.

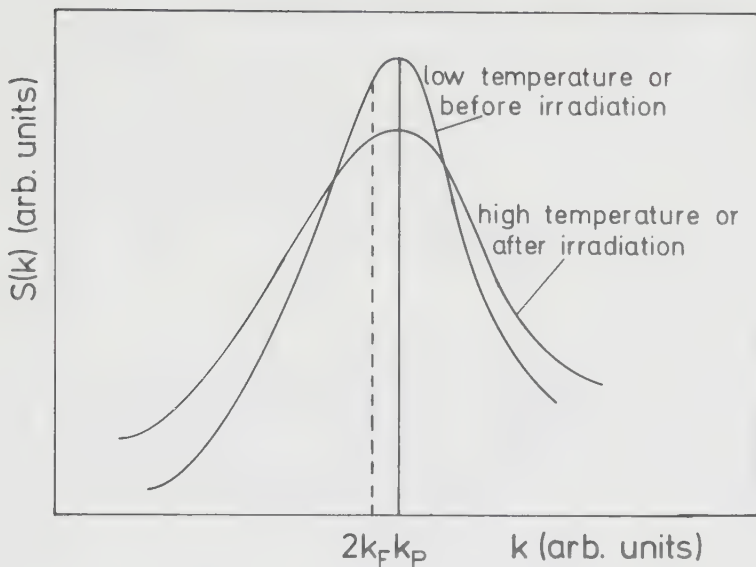


Abb. 32: Schematische Darstellung der Ausschmierung des 1. Maximums in $S(k)$ durch Temperaturerhöhung oder Ionenbestrahlung.

Qualitativ kann man die bestrahlungsinduzierte Abnahme des spezifischen Widerstandes – zunächst unter der Annahme, daß die Nahordnung der amorphen Struktur durch die Bestrahlung tatsächlich reduziert wird – im Rahmen der erweiterten Ziman-Theorie erklären. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstands und insbesondere das Auftreten negativer Temperaturkoeffizienten können in diesem Modell auf eine mit der Temperatur zunehmende Verschmierung des 1. Maximums in der Strukturfunktion $S(k)$ zurückgeführt (Abb. 32) werden. Da der Widerstand in erster Näherung proportional zu $S(2k_F)$ sein sollte (siehe Gl. 25), erhält man genau dann einen negativen Temperaturkoeffizienten, wenn der doppelte Fermiwellenvektor $2k_F$ in der Nähe des Impulsübertrags k_P liegt, der dem 1. Peak in $S(k)$ entspricht. Wie in Abb. 32 schematisch

dargestellt, führt die Verbreiterung der Strukturen in $S(k)$ bei Temperaturerhöhung in diesem Fall nämlich zu einer Abnahme von $S(2k_F)$ und damit auch zu einer Reduktion des spezifischen Widerstands.

Geht man nun davon aus, daß durch eine Bestrahlung die Nahordnung der amorphen Struktur in ähnlicher Weise wie bei einer Temperaturerhöhung vermindert wird, so ist auch hier eine Verbreiterung der Strukturen in $S(k)$ zu erwarten (Abb. 32). Dies resultiert dann ebenfalls in einer Abnahme von ρ mit zunehmender Bestrahlungsdosis.

Um zu testen, ob die Bedingung $k_F \approx 2k_F$ für das metallische Glas $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{100-x}B_x$ erfüllbar ist, soll folgende grob vereinfachende Abschätzung dienen: Im freien Elektronengasmodell besteht zwischen der Ladungsträgerkonzentration n und dem Betrag des Fermiwellenvektors k_F der Zusammenhang

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

Mit Hilfe der Massendichte $\rho (10.3 \text{ g/cm}^3)$, dem Molgewicht M_{Mol} und der effektiven Valenz

$$Z^* = (Z(Mo, Ru) \cdot (100-x) + Z(B) \cdot x) / 100$$

kann hiermit k_F als Funktion des Borgehalts x berechnet werden. Nimmt man an, daß nur s und p Elektronen an der Leitung beteiligt sind, muß man $Z(Mo, Ru) = 1$ und $Z(B) = 3$ ansetzen. Damit erhält man

x (at%)	0	10	20	30	40
$k_F \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	12.33	13.52	14.72	15.99	17.37

Da das 1. Maximum bei $k_F \approx 28.7 \text{ nm}^{-1}$ liegt, würde $2k_F$ nach dieser Abschätzung für $x \approx 18 \text{ at\%}$ tatsächlich recht gut im Zentrum des 1. Peaks in $S(k)$ liegen. Für kleinere (bzw. größere) Borkonzentra-

tionen wird $2k_F$ immer mehr aus dem 1. Maximum herausgeschoben.

Ganz allgemein sollten in dem hier angeführten Modell die Bestrahlungseffekte im spezifischen Widerstand bei amorphen Metallen parallel zum Temperaturverhalten des Widerstands verlaufen. Zunächst sollte demnach gelten

$$\text{sign } \frac{d\rho_{LT}}{d(\Phi t)} = \text{sign } \frac{d\rho}{dT}$$

Tatsächlich wird diese Bedingung in allen unseren bisherigen Bestrahlungsexperimenten erfüllt. Amorphe Filme der Systeme Nb-Si bzw. Nb-Ge besitzen negative Temperaturkoeffizienten. Bei Ionenbestrahlung wird der Tieftemperaturwiderstand in ähnlicher Weise wie bei $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ erniedrigt (Bieger (1983)). Hingegen findet man beim metallischen Glas $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ mit positiven Temperaturkoeffizienten einen leichten Anstieg in ρ_{LT} bei Tieftemperaturbestrahlung mit 25 MeV O-Ionen (Klaumünzer (1982)). Darüberhinaus sollte aber auch die Größe des Bestrahlungseffektes, d.h. z.B. der Sättigungswert des spezifischen Widerstandes, eng mit der Absolutgröße des Temperaturkoeffizienten korreliert sein. Ein Vergleich zwischen Abb. 20 und Abb. 29 verdeutlicht, daß auch diese Korrelation erfüllt ist: Je größer der Absolutwert des Temperaturkoeffizienten α ist, desto höher ist auch die Widerstandsabsenkung bei Bestrahlung.

Die oben angeführten Modellvorstellungen bedürfen allerdings der weitergehenden experimentellen Bestätigung. Dazu muß zunächst geklärt werden, ob die Nahordnung in amorphen $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Filmen durch die Bestrahlung tatsächlich reduziert wird, und daß sich diese Reduktion in einer Verschmierung der Strukturen in $I(k)$ widerspiegelt. Da die bestrahlungsinduzierten Modifikationen der Nahordnung beim Erwärmen auf Raumtemperatur zum großen Teil wieder ausheilen, sind die dadurch hervorgerufenen Änderungen im bei Zimmertemperatur aufgenommenen Röntgenspektrum nur gering und deshalb nur schwer zu verifizieren. Eine thermische Relaxation durch eine Wärmebehandlung der amorphen Filme bei

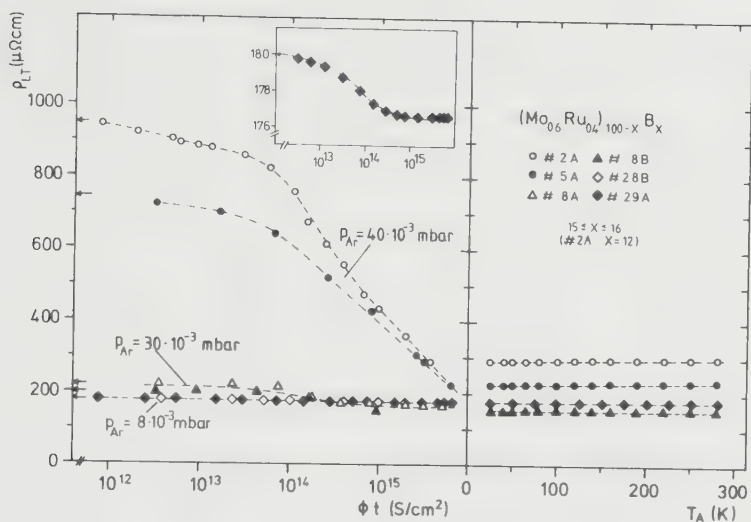


Abb. 33: Tieftemperaturwiderstand als Funktion der Ionendosis Φt bzw. der Ausheiltemperatur T_A für Filme, die bei unterschiedlichem Argondruck gesputtert wurden.

Dies läßt den Schluß zu, daß durch die Bestrahlung die granulare Struktur der Filme zerstört wird und sich mit wachsender Dosis wieder eine homogene amorphe Phase ausbildet. Die Struktur nähert sich mit zunehmender Ionendosis immer mehr der "idealen" amorphen Struktur, die quasi durch die Atomanordnung in den Filmen definiert wird, die bei niedrigem Argondruck aufgestäubt wurden. Dies wird durch das identische Ausheilverhalten aller hochbestrahlten Filme (Abb. 33) und durch die starke Abnahme der Übergangsbreiten der granularen Filme bei Bestrahlung (Abb. 34) bestätigt.

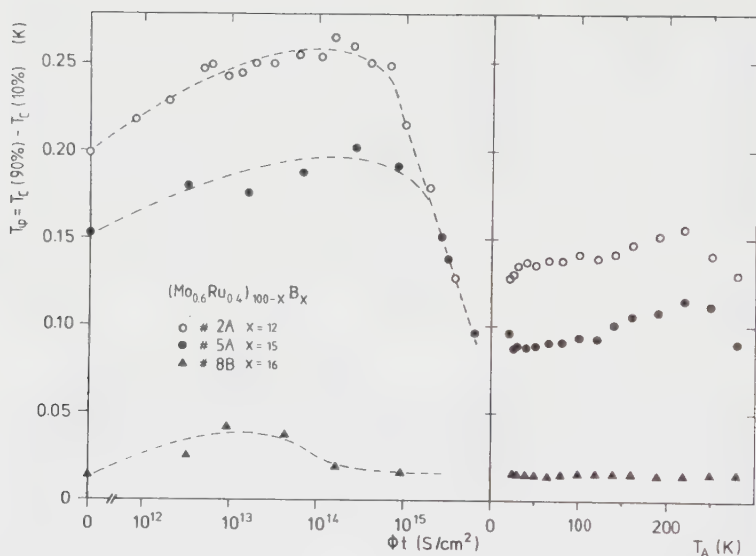


Abb. 34: Übergangsbreiten T_{ϕ} für "granulare" Filme als Funktion der Ionendosis Φt bzw. der Ausheiltemperatur T_A .

1.2 Supraleitung

i) Kritische Temperatur, Übergangsbreite

Im Gegensatz zu den kristallinen Hochtemperatur- und Hochfeldsupraleitern führt eine Ionenbestrahlung bei amorphem $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ zu einer Erhöhung der kritischen Temperatur (Abb. 35). Der Dosisbereich, in dem diese Zunahme der Sprungtemperatur erfolgt, ist der gleiche, in dem sich auch die vorher diskutierte Widerstandsänderung vollzieht.

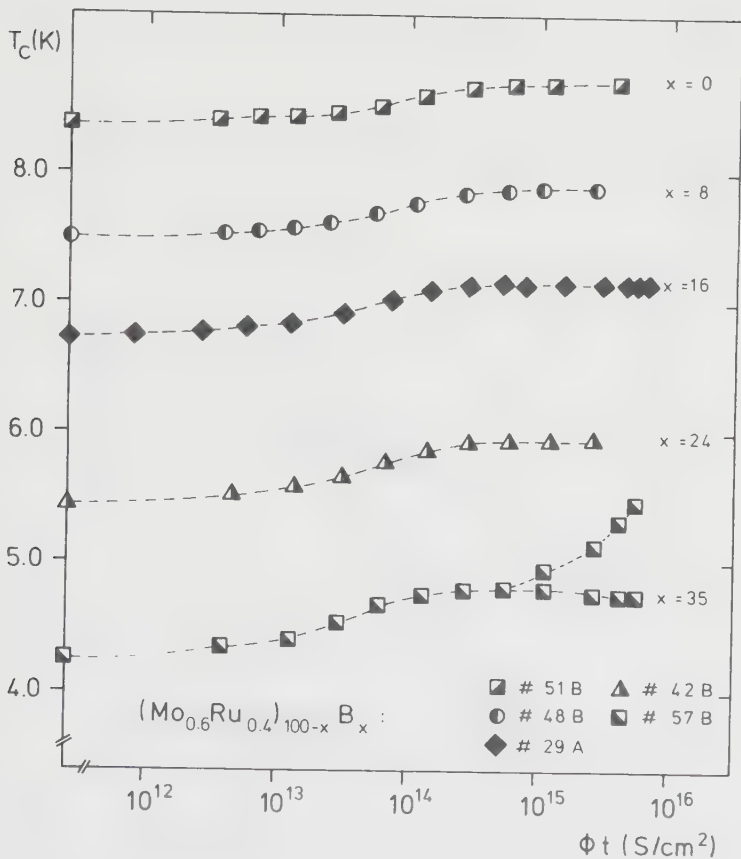


Abb. 35: Kritische Temperatur für $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Filme als Funktion der Ionendosis Φt .

Die Größe der T_C -Erhöhung ist wieder in systematischer Weise vom Borgehalt der Filme abhängig. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abb. 36 der Ausgangswert der Sprungtemperatur vom tatsächlichen T_C abgezogen. Je höher die Borkonzentration bzw. je tiefer das Ausgangs- T_C der Filme ist, desto größer ist die Zunahme der kritischen Temperatur bei Bestrahlung bis zur vollständigen Sättigung.

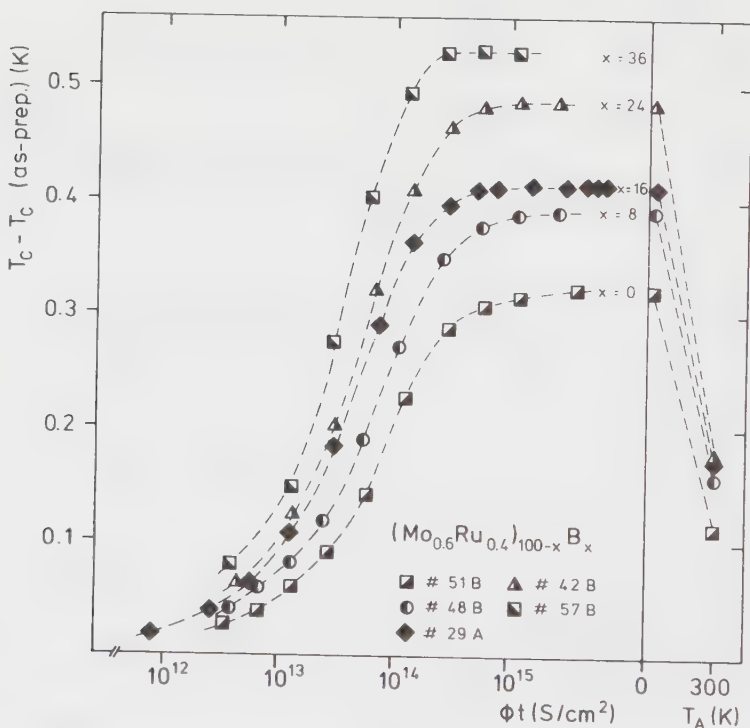


Abb. 36: Änderung der kritischen Temperatur als Funktion der Ionendosis ϕt bzw. der Ausheiltemperatur T_A für $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Filme unterschiedlicher Borkonzentration.

Wie beim Tieftemperaturwiderstand so tritt auch hier bei Filmen mit 35at% Bor eine Anomalie im Hochdosisbereich auf (Abb. 35): Der (resistiv gemessene) supraleitende Phasenübergang erfolgt ab $\Phi t > 5 \cdot 10^{14}$ S/cm² nicht mehr homogen, sondern zeigt zwei deutliche Stufen bei unterschiedlichen kritischen Temperaturen T_{C1} und T_{C2} . Während die Übergangstemperatur des einen Probenbereichs nahezu konstant bleibt (Sättigungsverhalten), steigt die andere mit wachsender Bestrahlungsdosis stetig an. Leider konnten diese Proben aus zeitlichen Gründen (log. Dosismaßstab!) nicht bis zu höheren Fluenzen weiter bestrahlt werden. Das beobachtete Verhalten weist jedoch deutlich auf eine bestrahlungsinduzierte Entmischung (Phasenseparation) der Filme bei hohen Ionendosen hin.

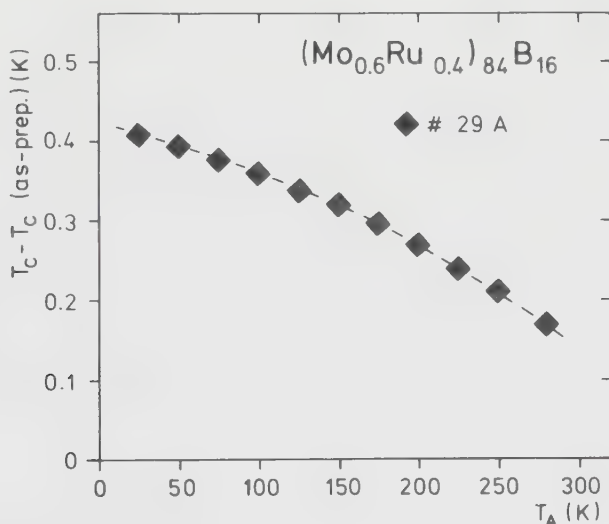


Abb. 37: Typisches Ausheilverhalten bis Raumtemperatur eines bestrahlten $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{84}\text{B}_{16}$ Films ($\Phi t = 7 \cdot 10^{15}$ S/cm²).

Bei Erholung bis Raumtemperatur heilen auch die Bestrahlungseffekte in der kritischen Temperatur zum großen Teil wieder aus. In Abb. 36 ist der Wert der kritischen Temperatur nach

Erwärmung auf Raumtemperatur für die einzelnen Filme angegeben. In Abb. 37 findet man nochmals eine ausführliche Darstellung des Ausheilverhaltens an Hand der Probe 29A. Wie beim spezifischen Widerstand erfolgt die Erholung der supraleitenden Sprungtemperatur völlig kontinuierlich ohne Stufen.

Bei allen bestrahlten Filmen (mit Ausnahme von $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{65}\text{B}_{35}$ im Hochdosisbereich!) bleibt die Übergangsbreite T_ϕ bis zu den höchsten Bestrahlungsdosen nahezu unverändert; d.h. die Probenhomogenität über größere Bereiche bleibt durch die Bestrahlung unbeeinflusst.

ii) Magnetfeldmessungen

Die Messungen der Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes B_{C2} in der Nähe von T_C als Funktion der Bestrahlungsdosis Φt ergeben kein eindeutiges Bild. Bei Bestrahlung beobachtet man bei unterschiedlichen Filmen sowohl leichte Zunahmen in B_{C2} (bis max. etwa 5%) als auch B_{C2} -Abnahmen von der gleichen Größenordnung. Am überschaubarsten werden die Ergebnisse noch, wenn man das Verhältnis B_{C2}/ρ_{LT} betrachtet. Für diesen Wert findet man in der Regel einen Anstieg bei Bestrahlung. Dies ist in Abb. 38 für verschiedene $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{84}\text{B}_{16}$ Filme gezeigt. Hierbei wurde jeweils auf den Ausgangswert vor Bestrahlung normiert. Die B_{C2}/ρ_{LT} -Werte bestrahlter Filme liegen über den jeweiligen Ausgangsverhältnissen. Allerdings ist auch hier kein streng monotonen Verhalten zu erkennen.

Ein Anwachsen dieses Verhältnisses hat nach Gl. 38 und 39 auch einen Anstieg der renormierten elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante $N^*(E_F)$ zur Folge. Bei vorausgesetzter Konstanz von $\langle \omega^2 \rangle$ und $\langle I^2 \rangle$ in der Faktorisierung des Kopplungsparameters λ (Gl. 28) würde die bestrahlungsinduzierte Erhöhung der kritischen Temperatur demnach durch eine Zunahme der elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante erklärbar sein. Hierbei genügen

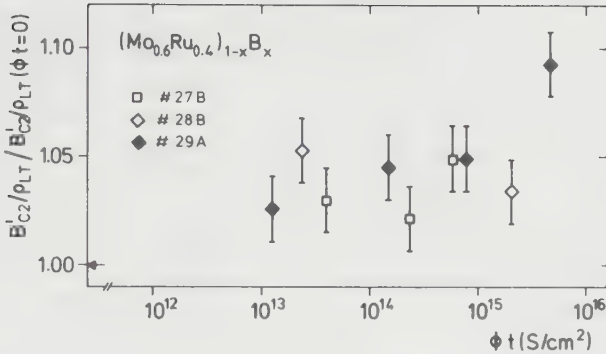


Abb. 38: Verhältnis B'_{C2}/ρ_{LT} normiert auf den Wert vor Bestrahlung als Funktion der Ionendosis ϕt .

Erhöhungen von wenigen Prozent (typisch 2-3%), um den beobachteten Bestrahlungseffekt in T_C zu bewirken. Eine Erhöhung der elektronischen Zustandsdichte $N(E_F)$ bei Bestrahlung wäre konsistent zu den experimentellen Beobachtungen von Johnson et al. (1979), die im durch Abschrecken aus der Schmelze hergestellten Legierungssystem $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{100-x}B_x$ ebenfalls $N(E_F)$ als den dominierenden Faktor für die T_C -Variation verantwortlich machen.

Eine Konstanz des Elektron-Phonon Matrixelements $\langle I^2 \rangle$ bei Bestrahlung kann jedoch nicht von vornherein vorausgesetzt werden. Im Abschnitt B.III.3.1 wurde gezeigt, daß ein integraler Zusammenhang zwischen $\langle I^2 \rangle$ und dem Strukturfaktor $S(k)$ besteht. Da $S(k)$ durch die Bestrahlung modifiziert wird, ist bei Bestrahlung somit auch eine Veränderung von $\langle I^2 \rangle$ zu erwarten. Zudem lassen sich auch Veränderungen im Phononenspektrum bei Bestrahlung nicht ausschließen, da lokale Phononenmoden durchaus von den Details der Nahordnung abhängen können. Z.B. wäre es denkbar, daß durch die Bestrahlung zusätzliches Exzess-Volumen in der amorphen Struktur geschaffen wird, was u.U. ein geringfügiges Erweichen des Phononenspektrums zur Folge hätte. Dies würde ebenfalls zu

einer Erhöhung des Elektron-Phonon Kopplungsparameters λ und damit zu einem Ansteigen der kritischen Temperatur führen. Diese Hypothese wird durch Druckexperimente am metallischen Glas $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{86}\text{B}_{14}$ gestützt (Missell (1981)). Die Sprungtemperatur dieses Glases sinkt unter Druck linear mit einer Steigung dT_c/dp von $-(9+1)\text{mK}\cdot\text{kbar}^{-1}$. Dies wird von den Autoren auf eine Reduktion des Atomvolumens und den Abbau des Exzess-Volumens zurückgeführt.

2. Wärmebehandlung von $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Filmen

2.1 Röntgenanalyse

Die Probe 33A wurde sukzessive in 100°C Schritten von Raumtemperatur bis 650°C jeweils für 1h getempert. Nach jeder Auslagerungstemperatur T_A wurde - neben der Messung der supraleitenden Parameter und des spezifischen Widerstands - auch das entsprechende Röntgenspektrum aufgenommen. In Abb. 39 sind das Spektrum des as-prepared Zustands und die Spektren nach dem Anlassen bei 350°C und 550°C im Winkelbereich von θ zwischen 15° und 27° gezeigt.

Bis $T_A = 550^\circ\text{C}$ sind keinerlei Anzeichen kristalliner Phasen im Röntgenspektrum zu erkennen. Mit wachsender Auslagerungstemperatur wird als Folge der stattfindenden Relaxationsprozesse (z.B. Ausheilen des bei der Präparation eingefrorenen Exzess-Volumens) die Halbwertsbreite des 1. Maximums in $I(k)$ sichtlich reduziert. Die nächsten Nachbarabstände werden definierter. Dies zeigt, daß die thermische Relaxation zu einer signifikanten Erhöhung der Nahordnung führt. Im Röntgenspektrum aufgenommen nach einer Wärmebehandlung bei 650°C erscheinen auf dem amorphen Maximum bereits deutliche kristalline Reflexe (Abb. 40). Die Röntgenaufnahmen bestätigen somit die in Abschnitt C.I.4.1 aus der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes gezogenen Schlußfolgerungen bezüglich des Kristallisationsverhaltens der Filme. Für

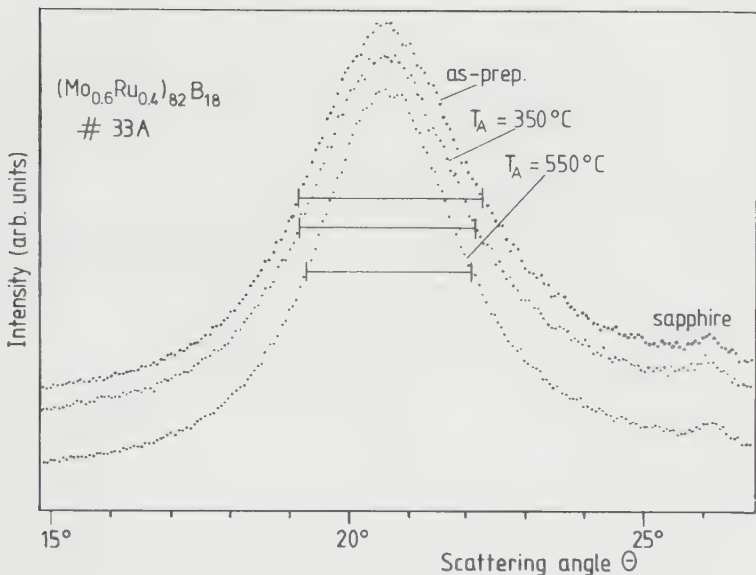


Abb. 39: 1. Maximum der Röntgenintensität desselben $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Films für verschiedene Auslagerungstemperaturen T_A .

Konzentrationen um 20at% Bor findet man im – nicht vollständig bekannten – ternären Zustandsdiagramm ein Entmischungsgebiet, bestehend aus der tetragonalen Mo_2B - und der ebenfalls tetragonalen σ -Phase ($\text{Mo}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}$). Tatsächlich lassen sich die meisten kristallinen Peaks in den Röntgenspektren nach dem Tempern der Filme über etwa 700°C unter Zugrundelegung dieser Phasen indizieren.

Mit Ausnahme der Probe 33A wurden alle weiteren relaxierten Filme nur bei einer einzigen festen Anlaßtemperatur T_A für eine Stunde getempert. Nach der Wärmebehandlung wurden wiederum Röntgenanalysen durchgeführt. Hierbei zeigen alle getemperten Filme das bei Probe 33A beobachtete Verhalten; die Halbwertsbreiten aller relaxierten Proben liegen deutlich unter den as-pre-

pared Werten.

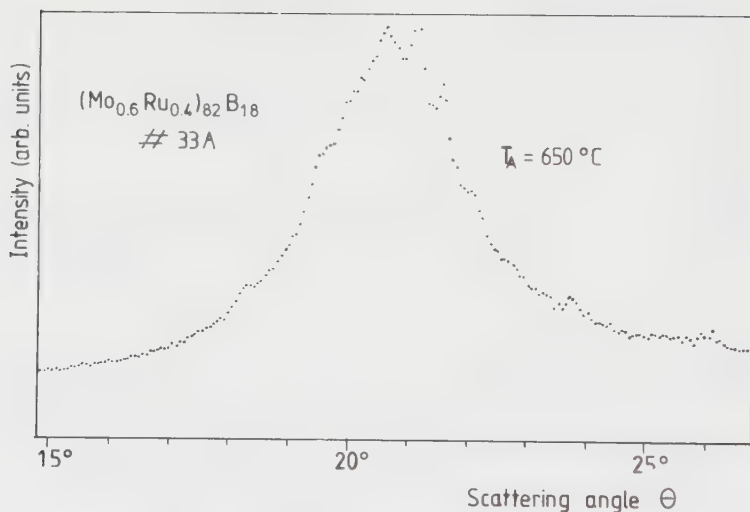


Abb. 40: Röntgenspektrum desselben (Mo_{0.6}Ru_{0.4})₈₂B₁₈ Films wie in Abb. 39 bei T_A = 650 °C.

2.2 Elektrische Leitfähigkeit

Sowohl der Raumtemperaturwiderstand ρ_{RT} als auch der Tieftemperaturwiderstand ρ_{LT} der (Mo_{0.6}Ru_{0.4})₈₂B₁₈ Filme werden durch die strukturelle Relaxation, die durch die Wärmebehandlung induziert wird, erhöht (Abb. 41). Bei einer Auslagerungstemperatur T_A = 450 °C beträgt die Widerstandserhöhung etwa 1.7% für den Raumtemperatur- und 1.2% für den Tieftemperaturwert. Die Absolutgröße des Effekts ist also mit der bei Tieftemperaturbestrahlung vergleichbar. Ab einer Anlaßtemperatur von 550 °C beginnt der Tieftemperaturwiderstand wieder leicht zu sinken. Bei T_A = 650 °C

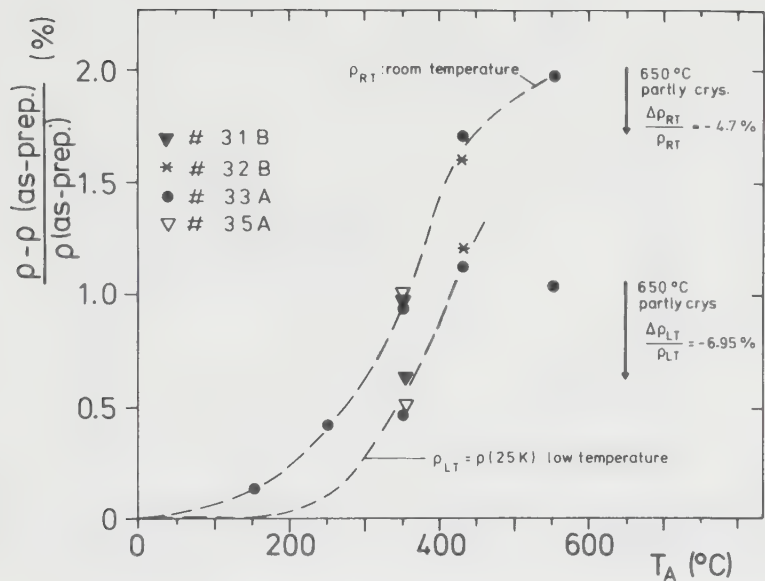


Abb. 41: Normierter elektrischer Widerstand bei Raum- (ρ_{RT}) und Tieftemperatur (ρ_{LT}) als Funktion der Auslagerungstemperatur T_A für $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Filme.

liegt er bereits 7% unter dem as-prepared Wert. Hier wirkt sich die beginnende Kristallisation deutlich auf die Größe des spezifischen Widerstandes aus. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes für bei verschiedenen Temperaturen relaxierte Filme ist in Abb. 42 dargestellt. Der prinzipielle Verlauf der Kurven ist für alle Filme gleich. Die Steigung wird mit zunehmender Anlaßtemperatur jedoch immer weiter verringert. Sowohl der Absolutwert des Temperaturkoeffizienten α bei 280K, als auch die normierte Differenz zwischen Tief- und Raumtemperaturwiderstand nehmen bis $T_A = 450^\circ\text{C}$ nahezu linear ab (Abb. 43).

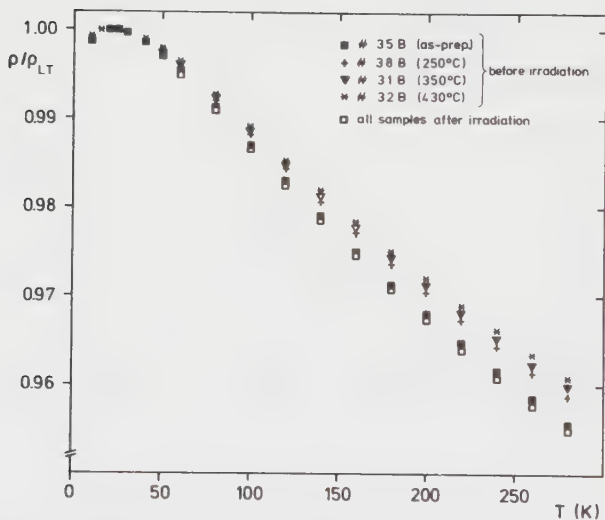


Abb. 42: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes für unterschiedlich relaxierte $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Filme. In Klammern sind die jeweiligen Auslagerungstemperaturen angegeben.

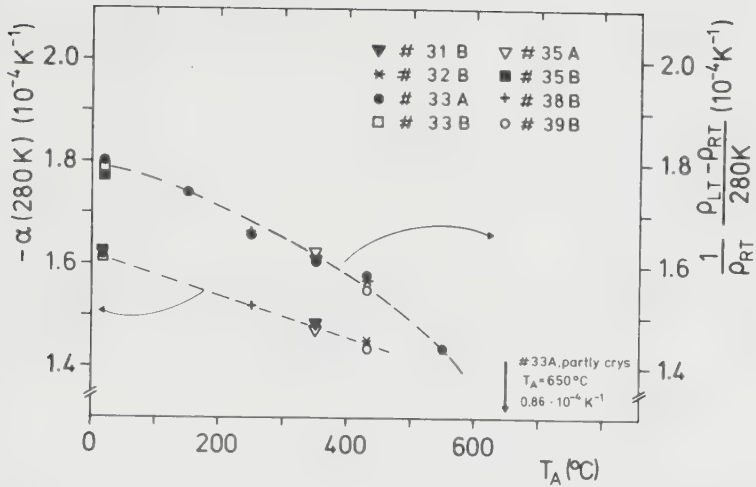


Abb. 43: Temperaturkoeffizient $\alpha(280\text{K})$ bzw. normierte Differenz zwischen ρ_{LT} und ρ_{RT} als Funktion der Auslagerungstemperatur T_A .

Die Zunahme des spezifischen Widerstands mit steigender Auslagerungstemperatur lässt sich qualitativ wieder mit Hilfe der erweiterten Ziman-Theorie durch das jetzt auftretende "Schärferwerden" der Strukturen in $S(k)$ deuten.

2.3 Supraleitende Sprungtemperatur

Auch bei der kritischen Temperatur T_c sind die durch die Wärmebehandlung hervorgerufenen Veränderungen denen der Tieftemperaturbestrahlung entgegengerichtet (Abb. 44). Die supraleitende Sprungtemperatur sinkt um maximal etwa 0.7 K bei $T_A = 550^\circ\text{C}$. Hierbei ist noch kein ausgeprägtes Sättigungsverhalten (wie bei der Ionenbestrahlung) zu erkennen. Nach dem Tempern bei 650°C steigt die kritische Temperatur der jetzt teilweise kristallinen Probe um 0.2K über den Ausgangswert an.

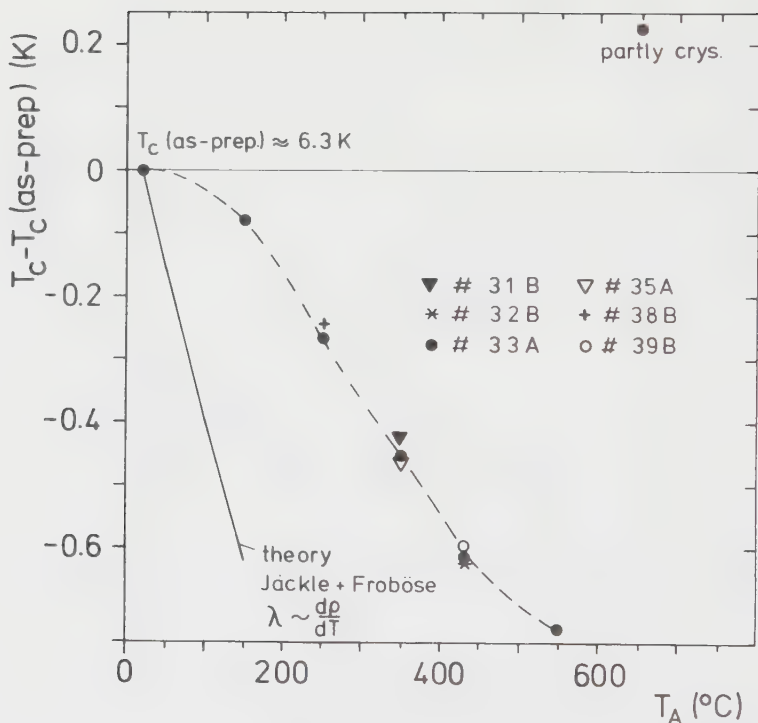


Abb. 44: Differenz zwischen kritischer Temperatur T_C und Ausgangswert $T_C(\text{as-prep.})$ für verschiedene Anlaßtemperaturen T_A .

In Erweiterung der freien Elektronen-Theorie für elektrische Transportvorgänge im Festkörper wurde von Jäckle und Froböse (1980) für einfache amorphe Metalle der Elektron-Phonon Koppelungsparameter berechnet. Eine der wichtigsten Voraussagen dieser Theorie ist eine Proportionalität zwischen λ und dem Temperaturkoeffizienten α (gemessen bei Temperaturen höher als etwa der Hälfte der Debyetemperatur θ_D). Aus den gemessenen Startwerten von T_C und $\alpha(280\text{K})$ ist unter Verwendung der McMillan-Gleichung

die Proportionalitätskonstante zwischen λ und $\alpha(280\text{K})$ bestimmbar. Mit Hilfe der experimentell ermittelten Steigung $d\rho/dT$ kann man dann für jede Anlaßtemperatur T_A die dazu gehörige Abnahme der kritischen Temperatur berechnen. Das Ergebnis dieser Rechnung ist ebenfalls in Abb. 44 eingezeichnet. Man erkennt, daß dieses Modell - zumindest unter Zugrundelegung der McMillan-Gleichung - die T_C -Absenkung deutlich überschätzt. Hierbei muß allerdings erwähnt werden, daß diese Theorie nur für einfache Metalle und nicht für Übergangsmetalle (wie in diesem Fall) abgeleitet wurde.

Mögliche physikalische Ursachen für die beobachtete Abnahme der supraleitenden Übergangstemperatur mit zunehmender Anlaßtemperatur werden im nächsten Abschnitt zusammen mit den Ergebnissen der Bestrahlung relaxierter Filme diskutiert.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich alle gemessenen Probeneigenschaften - Röntgenspektren, elektrischer Widerstand und supraleitende Parameter - bei einer Wärmebehandlung gegensätzlich zur Ionenbestrahlung verhalten. Durch das Tempern bei höheren Temperaturen wird die Nahordnung der amorphen Struktur erhöht, durch eine Tieftemperaturbestrahlung wird sie erniedrigt. Um die Frage zu klären, ob diese beiden Prozesse an ein und derselben Probe auch reversibel ineinander überführbar sind, bietet sich eine Tieftemperaturbestrahlung der vorher relaxierten Filme an. Die Ergebnisse dieser Experimente werden im nächsten Kapitel dargestellt und diskutiert.

3. Bestrahlung und Ausheilverhalten relaxierter ($\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$) $_{82}\text{B}_{18}$

Filme

Neben der unbehandelten Probe 35B wurden bei $T_A = 250^\circ\text{C}$ (Probe 38B), $T_A = 350^\circ\text{C}$ (Probe 31B) und $T_A = 430^\circ\text{C}$ (Probe 32B) getemperte Filme bis zu Dosen von maximal $5 \cdot 10^{15} \text{ S/cm}^2$ bestrahlt. Bei diesen Fluenzen hatten alle Proben ihre Sättigungswerte in T_C und ρ_{LT} erreicht. Die Erhöhung der kritischen Temperatur T_C ist deutlich korreliert mit dem Relaxationsgrad der Filme und wird

mit steigender Anlaßtemperatur T_A immer stärker. Um die grundlegenden Mechanismen der T_C -Erhöhung hervorzuheben, wurde in Abb. 45 wieder die Sprungtemperatur der as-prepared Filme abgezogen. Nach den höchsten Ionendosen ist der T_C -Anstieg verglichen mit dem as-prepared Wert für alle Filme derselbe – unabhängig von der vorhergegangenen Wärmebehandlung. Nach der Bestrahlung wurden die Filme wieder sukzessive bis Raumtemperatur erholt (Abb. 45). Die mit der Erholung verbundene T_C -Absenkung erfolgt für alle bestrahlten Filme vollkommen parallel.

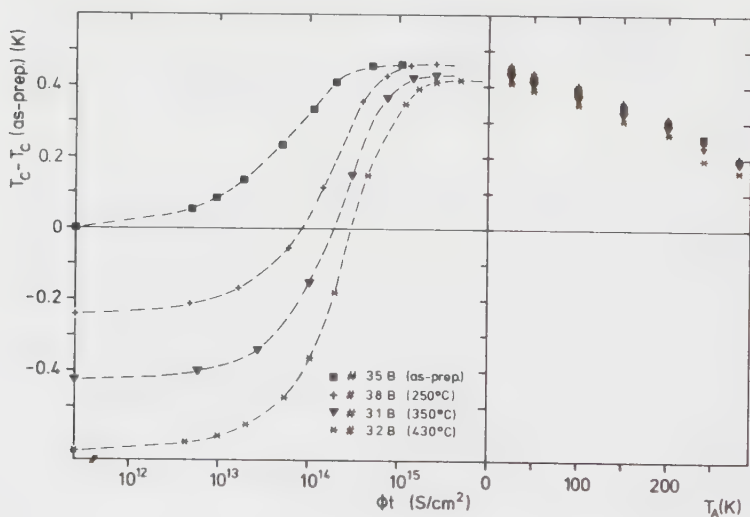


Abb. 45: Kritische Temperatur T_C als Funktion der Ionendosis Φt bzw. der Ausheiltemperatur T_A . Die Temperaturen in Klammern bezeichnen den Relaxationsgrad der Filme vor Bestrahlung.

Wenn die in den vorausgegangenen Abschnitten entwickelten Vorstellungen zutreffen, muß aus dem Bestrahlungsverhalten der supraleitenden Sprungtemperatur relaxierter Filme der Schluß gezogen werden, daß alle hochbestrahlten Proben (zumindest nahe-

zu) die gleiche strukturelle Nahordnung besitzen. Dies wird auch durch die Messung des spezifischen Widerstands bestätigt. Der Einfluß der Bestrahlung auf den Tieftemperaturwiderstand ist in Abb. 46 dargestellt. Man erkennt, daß der Tieftemperaturwiderstand ρ_{LT} ebenfalls für alle untersuchten $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Filme - unabhängig vom jeweiligen Relaxationsgrad - nach Bestrahlung bis zur Sättigung völlig identisch ist. Die maximale Widerstandsreduktion vergrößert sich demnach mit wachsender Anlaßtemperatur bzw. höherem Ausgangswiderstand der Proben vor Bestrahlung. Die Ausheilung des Tieftemperaturwiderstands bis Raumtemperatur ist wiederum für alle Filme völlig gleichartig. Abb. 42 zeigt zudem, daß nach Bestrahlung alle Filme genau dieselbe Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes besitzen.

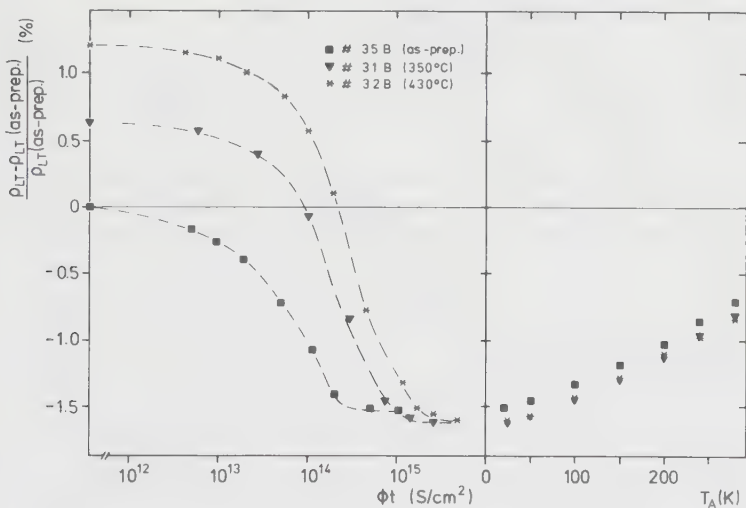


Abb. 46: Normierter Tieftemperaturwiderstand ρ_{LT} in Abhängigkeit der Dosis Φt bzw. der Ausheiltemperatur T_A . (Probe 38 B fehlt, da hier der Ausgangswiderstand nicht mit genügender Genauigkeit bestimmt wurde).

Diese Bestrahlungsexperimente an vorher relaxierten Proben machen deutlich, daß die Bestrahlung wirklich als umgekehrter Prozeß zur strukturellen Relaxation angesehen werden muß. Der Zustand der amorphen Struktur nach hohen Schwefeldosen ist für alle Filme der gleiche unabhängig davon, ob oder bei welcher Temperatur die Probe vor Bestrahlung angelassen wurde. Das beobachtete Bestrahlungsverhalten kann also nur so interpretiert werden, daß die bei Bestrahlung und Relaxation in der Struktur ablaufenden kurzreichweitigen Verlagerungsprozesse nahezu reversibel ineinander überführbar sind. Dies wird nochmals durch die Abb. 47 veranschaulicht, in der die Änderung der kritischen Temperatur für alle relaxierten Proben und nach allen (Teil)-Dosen, bei denen T_C und ρ_{LT} gemessen wurden, gegen den normierten Tief-temperaturwiderstand dargestellt ist.

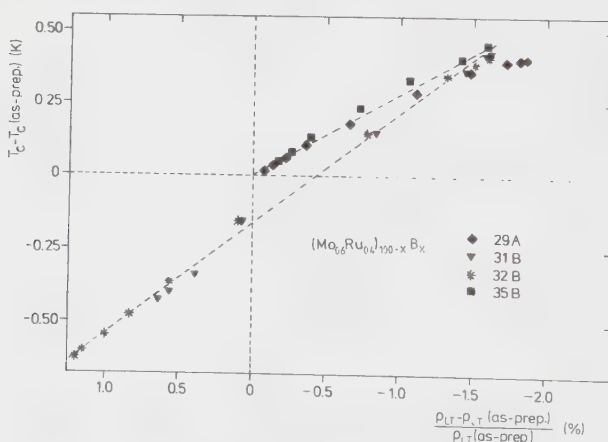


Abb. 47: Änderung der kritischen Temperatur T_C als Funktion der normierten Widerstandsänderung.

Sowohl nach der Wärmebehandlung, als auch nach Bestrahlung und anschließender Erholung bis Raumtemperatur wurden natürlich wieder Röntgenspektren der Filme aufgenommen. Abb. 48 demonstriert die dabei auftretenden Effekte exemplarisch am Beispiel

der Probe 31B. Während bei der Wärmebehandlung ($T_A = 350^\circ\text{C}$) die Halbwertsbreite des 1. Maximums abnimmt, nimmt diese bei Bestrahlung als Folge der dabei auftretenden Reduktion der Nahordnung wieder signifikant zu. Dieses Verhalten wurde an allen bestrahlten Filmen beobachtet, die einer vorhergehenden Wärmebehandlung unterzogen wurden.

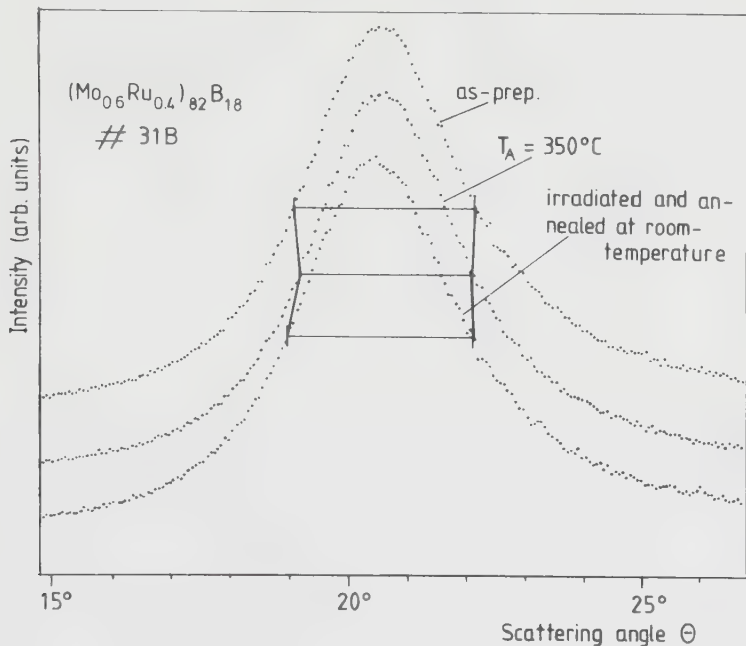


Abb. 48: 1. Maximum der Röntgenintensität für Probe 31B im as-prepared Zustand, nach der Wärmebehandlung bei $T_A = 350^\circ\text{C}$ und nach Bestrahlung und Raumtemperatur-Erholung.

Die wichtigsten Ergebnisse der Magnetfeldmessungen nach der Wärmebehandlung und nach der Bestrahlung sind in Abb. 49 zusammengefaßt. In dieser Graphik ist wie in Abb. 38 das Verhältnis B_{C2}/ρ_{LT} aufgetragen, jedoch diesmal gegen die auf den as-prepared Wert normierte kritische Temperatur. Beim Tempern wird parallel

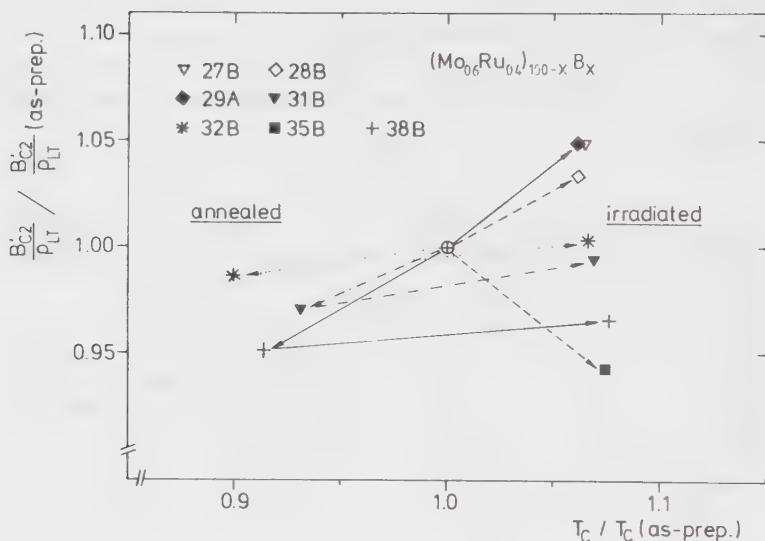


Abb. 49: Quotient aus der Steigung des oberen kritischen Feldes B'_{C2} und dem Tieftemperaturwiderstand ρ_{LT} normiert auf die Werte direkt nach der Präparation aufgetragen gegen die normierte kritische Temperatur.

zur T_C -Abnahme demnach eine Abnahme von B'_{C2}/ρ_{LT} (bzw. $N^*(E_F)$) beobachtet; bei Bestrahlung wird das Verhältnis in der Regel erhöht. Es existieren allerdings auch hier wieder Ausnahmen, z.B. Probe 35B. Außerdem bleiben die B'_{C2}/ρ_{LT} -Werte der relaxierten Filme auch nach der Ionenbestrahlung kleiner als die direkt nach der Präparation gemessenen, obwohl die Sprungtemperatur dieser Filme wesentlich über den Ausgangswerten $T_C(\text{as-prep.})$ liegen. Aus den Magnetfeldmessungen läßt sich deshalb nur folgern, daß zwar die T_C -Erniedrigung bei Wärmebehandlung der Filme mit einer Abnahme, und die T_C -Erhöhung bei Bestrahlung in der Regel mit einer Zunahme der elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante verbunden sind, daß die Veränderung der kritischen Temperatur jedoch

auch noch von anderen Parametern (z.B. Elektron-Phonon-Kopplung, Phononensystem,...) beeinflußt werden muß.

II. Aus der Schmelze abgeschreckte $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Gläser

Da man annimmt, daß die Nahordnung aus der Schmelze abgeschreckter metallischer Gläser im wesentlichen die Nahordnung der Flüssigkeit kurz vor der Verfestigung widerspiegelt, könnten durchaus Unterschiede in den kurzreichweitigen Korrelationen zwischen den eigentlichen metallischen Gläsern (präpariert z.B. durch Melt-Spinning) und den auf gekühlte Substrate gesputterten Filmen derselben chemischen Zusammensetzung bestehen. Da direkte Informationen über die Nahordnung nur schwer zugänglich sind, sollte ein Vergleich zwischen dem Bestrahlungsverhalten flüssig-abgeschreckter und gesputterter $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Proben zur Beantwortung dieser Frage hilfreich sein.

Zur Bestrahlung der abgedünnten $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Bänder mußten aus bereits diskutierten Gründen Sauerstoffionen benützt werden. Um sicherzustellen, daß eventuell auftretende Unterschiede im Bestrahlungsverhalten zwischen Filmen und flüssig-abgeschreckten metallischen Gläsern nicht durch das unterschiedliche Projektil verursacht werden, wurde parallel zu den Bändern auch ein gesputterter Dünnfilm derselben Stöchiometrie mit ^{16}O -Ionen bestrahlt (Probe 33B). Aus Abb. 50 geht hervor, daß abgesehen von einem konstanten Faktor in der Dosis, der durch die unterschiedlichen Verlagerungsquerschnitte für ^{32}S - bzw. ^{16}O -Bestrahlung verursacht wird, keinerlei projektilspezifische Unterschiede im Bestrahlungsverhalten der kritischen Temperatur zwischen den Filmen 33B und 35B bestehen. Die chemische Zusammensetzung ist hierbei für die Filme 33B und 35B identisch.

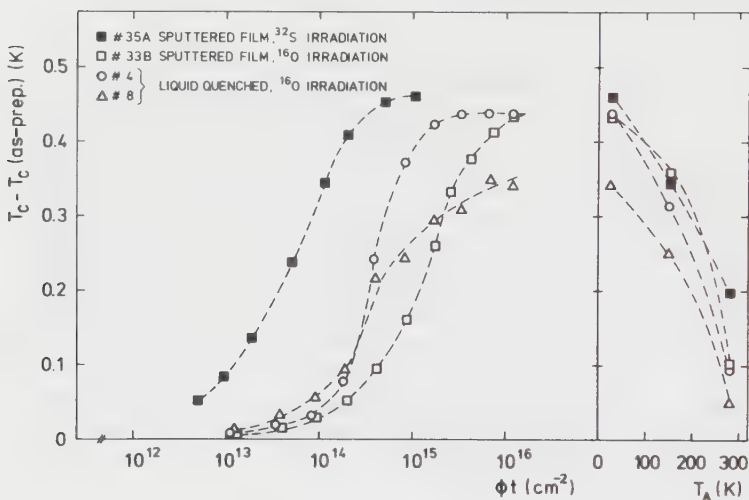


Abb. 50: Änderung von T_C als Funktion der Ionenfluenz Φt bzw. der Ausheiltemperatur T_A für gesputterte und aus der Schmelze abgeschreckte $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Proben.

Im Fall der aus der Schmelze abgeschreckten Bänder findet man eine ähnliche Erhöhung der Sprungtemperatur bei Bestrahlung wie bei Dünnschichten, allerdings beginnt der T_C -Anstieg bereits bei Dosen, die etwa einen Faktor zwei kleiner sind. Außerdem treten bei genauer Betrachtung doch deutliche Unterschiede in den De-

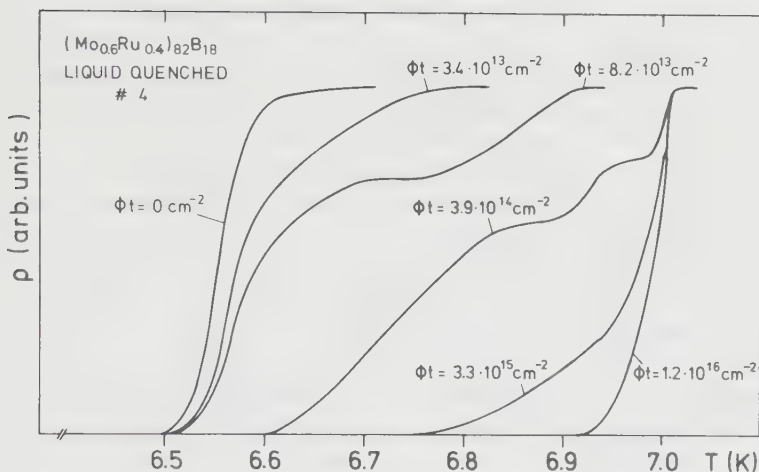


Abb. 51: Typische Dosisabhängigkeit der Form der Übergangskurven für ein aus der Flüssigkeit abgeschrecktes $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Band.

tails des Bestrahlungsverhaltens zwischen den verschiedenen aus der Schmelze abgeschreckten metallischen Gläsern auf, obwohl alle Proben aus dem gleichen Band geschnitten wurden. Dies zeigt, daß metallische Gläser doch äußerst empfindlich auf Details der Herstellungsparameter reagieren, und es schwierig ist, Bänder gleicher Qualität reproduzierbar herzustellen. Während bei der Bestrahlung von Filmen die Übergangsbreite T_ϕ und die Form des resistiv gemessenen, supraleitenden Phasenübergangs praktisch unverändert bleiben, treten in den Übergangskurven von Bändern bereits nach sehr geringen Dosen ausgeprägte Stufen auf. Dies ist in Abb. 51 am Beispiel der Probe 4 gezeigt. Unter Vernachlässigung der Detailstruktur des Übergangs sind die so abgeleiteten Übergangsbreiten T_ϕ in Abb. 52 gegen die Ionenfluenz aufgetragen. Nach hohen Sauerstoffdosen verschwinden die Stufen wieder und T_ϕ erreicht nahezu den Wert vor Bestrahlung. Überraschenderweise

treten bereits nach relativ kleinen Bestrahlungsdosen Stufen im Übergang auf, deren T_C nahezu dem Sättigungswert entspricht. Geht man von den bei Dünnschichten dieser Substanz gewonnenen Vorstellungen aus, so deutet dies darauf hin, daß im Fall von Bändern schon nach kleinen Bestrahlungsdosen vergleichsweise große Gebiete mit signifikant reduzierter Nahordnung erzeugt werden. Dies könnte seine physikalische Ursache in einem Abbau innerer Spannungsfelder durch die Verlagerungskaskaden bei Bestrahlung haben. Es wäre z.B. vorstellbar, daß während des Abschreckens aus der Schmelze Spannungsfelder zwischen verdünnten und komprimierten Zonen in der amorphen Struktur eingefroren werden. Durch den Ausgleich solcher Zonen während der Bestrahlung könnte der Bestrahlungseffekt, d.h. die Erzeugung von Gebieten mit verminderter Nahordnung, stark erhöht werden. In gesputterten Filmen sind solche Spannungsfelder nicht in so ausgeprägter Weise zu erwarten.

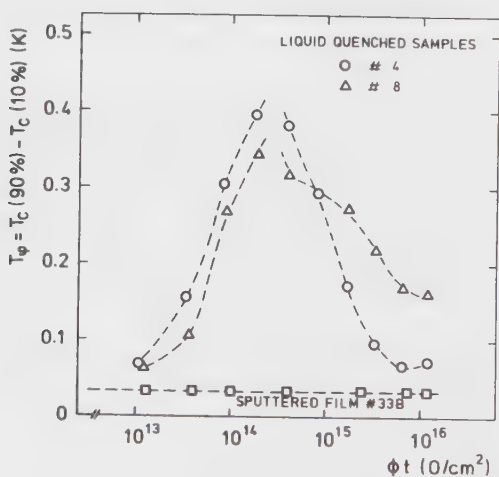


Abb. 52: Dosisabhängigkeit der Übergangsbreite bei Bestrahlung aus der Schmelze abgeschreckter $(M_{0.6}Ru_{0.4})_{82}B_{18}$ Gläser.

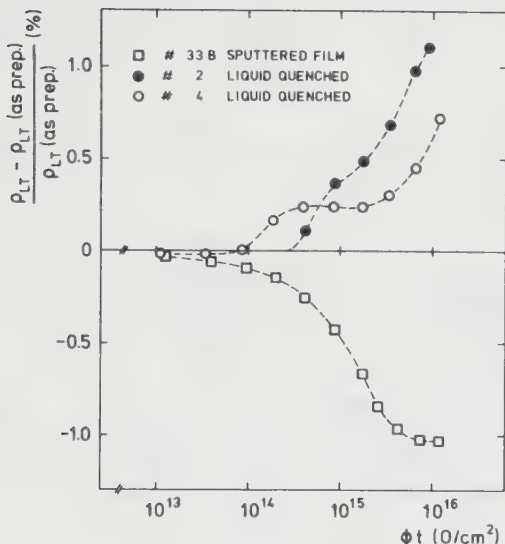


Abb. 53: Normierte Änderung des Tieftemperaturwiderstandes als Funktion der Dosis Φt bei Bestrahlung mit 25 MeV ^{16}O -Ionen.

Das Verhalten des Tieftemperaturwiderstands der flüssig-abgeschreckten Bänder scheint zunächst im krassen Widerspruch zu den kalt-kondensierten Dünnschichten zu stehen (Abb. 53). Während bei den dünnen Schichten der Widerstand mit der Bestrahlungsdosis abnimmt, steigt ρ_{LT} für die bestrahlten Bänder bei den maximalen Dosen von $\Phi t \approx 1 \cdot 10^{16}$ O/cm² um ungefähr 1% an. Dabei ist keinerlei Sättigungsverhalten zu erkennen. Bei genauer Betrachtung der bestrahlten und raumtemperatur-erhaltenen Bänder war eine deutliche Wellung und Verformung der bestrahlten Proben festzustellen. Der Anstieg des Tieftemperaturwiderstandes ist deshalb vermutlich auf ein makroskopisches (laterales) Wachstum der metallischen Gläser zurückzuführen. Ein Anwachsen der Probendimensionen senkrecht zur Strahlrichtung wurde bereits bei der Tieftemperatur-Ionenbestrahlung

lung an amorphen $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ beobachtet und eingehend studiert (Klaumünzer (1983)). Bei Filmen wird diese Ausdehnung der Proben durch die feste Haftung am Substrat unterdrückt.

III. Tieftemperaturbestrahlung von $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{10}\text{B}_{20}$ und $\text{Fe}_{20}\text{Zr}_{80}$

(bzw. $\text{Fe}_{24}\text{Zr}_{76}$) Gläsern

Die in diesem Abschnitt geschilderten Experimente lagen mehr am Rande dieser Arbeit. Ihre Ergebnisse sollen aber dennoch an dieser Stelle in knapper Form dargestellt werden, um zu zeigen, inwieweit die für $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ gewonnenen Vorstellungen auf diese Legierung beschränkt sind, oder ob sie sich in ähnlicher oder leicht abgewandelter Form auch auf andere metallische Gläser (z.B. auch auf Metall-Metall Gläser) übertragen lassen.

1. $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{10}\text{B}_{20}$

Die Proben dieses Systems wurden uns von der Abteilung Chemietechnik der Universität Dortmund (Prof. Dr. U. Köster) zur Verfügung gestellt. In diesem Institut ist man vor allem an den Werkstoffeigenschaften und insbesondere dem Kristallisationsverhalten metallischer Gläser interessiert. Bei Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop findet man in unbehandelten $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{10}\text{B}_{20}$ Gläsern etwa 10^{17} Keime/ m^3 , die vermutlich aus kleinen $(\text{Fe,Ni})_3\text{B}$ -Kristalliten ($\varnothing < 50\text{\AA}$) bestehen. Das eigentliche Ziel einer Bestrahlung lag nun darin, zu prüfen, ob sich diese Kristallite durch den Ionenbeschuss zerstören lassen; dies sollte die Kristallisationskinetik erheblich zu höheren Temperaturen verschieben.

Die Bänder wurden ebenfalls nach der Melt-Spinning Technik hergestellt. Aus einem etwa $35\mu\text{m}$ dicken Band wurden insgesamt fünf 8mm lange Probenstücke geschnitten und an den Stirnseiten etwa 1mm eingekerbt. An die verbleibenden vier Kontaktflächen

wurden 100 μ m Cu-Drähtchen mit Leitsilber oder Epoxy-Kleber befestigt. Die so kontaktierte und an der Rückseite mit Wärmeleitfett bestrichene Probe wurde dann auf ein Saphirsubstrat gedrückt und durch Ankleben der Zuführungsdrähte fixiert.

Da die Bänder nicht abgedünnt wurden, mußte - um eine Implantation des Projektils zu vermeiden - mit 15 MeV ^4He -Ionen bestrahlt werden. Die Reichweite dieser Projektils beträgt bei der angegebenen Energie etwa 55 μ m. Allerdings ist der Verlaufsquerschnitt natürlich wesentlich geringer als bei einer Schwefel- oder Sauerstoffbestrahlung, und die Energie liegt oberhalb des Coulombwalls, d.h. es können zudem Kernreaktionen angeregt werden.

Leider lösten sich die zur Widerstandsmessung angebrachten Strom- und Spannungskontakte während der Bestrahlung von den Bändern, d.h. es konnte bis auf wenige Anfangsdosen kein Widerstand während der Bestrahlung gemessen werden. Die Proben wurden bis zu maximalen Dosen von $1.5 \cdot 10^{17}$ He/cm 2 bei tiefen Temperaturen bestrahlt. Die Bestrahlungszeit für $\Phi t = 1 \cdot 10^{16}$ He/cm 2 betrug hierbei ca. 3 Stunden.

Nach Bestrahlung und Erholung bis Raumtemperatur wurden wiederum elektronenmikroskopische Aufnahmen von den Bändern gemacht. Die Resultate bestätigten die erhofften Erwartungen allerdings nicht. Die Tieftemperatur-Bestrahlung mit He-Ionen führte nicht zu einer Zerstörung der nach der Präparation bereits vorhandenen Kristallite. Es tritt sogar der umgekehrte Effekt ein: die Kristallite der $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{10}\text{B}_{20}$ Bänder wachsen deutlich bei Bestrahlung mit 15 MeV He-Ionen.

2. $\text{Fe}_{20}\text{Zr}_{80}$ bzw. $\text{Fe}_{24}\text{Zr}_{76}$

Diese Bänder wurden - wie die flüssig-abgeschreckten ($\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$) $_{82}\text{B}_{18}$ Proben - im Institut für Metallphysik der Universität Göttingen hergestellt und auf etwa 5-10 μ m abgedünnt. Die

mittlere Reichweite von 25 MeV ^{16}O -Ionen beträgt ca. $11\mu\text{m}$ in $\text{Fe}_{20}\text{Zr}_{80}$. Die Kontaktierung und Montage der Proben auf den Kryostaten erfolgte in gleicher Weise wie bei den flüssig-abgeschreckten $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Gläsern. Das Fe-Zr System wurde deshalb für eine Bestrahlung ausgewählt, da die Nahordnung in diesen metallischen Gläsern auch mit Hilfe des Mössbauereffekts untersucht werden kann. Da die bisher durchgeführten Bestrahlungsexperimente eigentlich nur als Pilotexperimente für eine Kollaboration Göttingen-Erlangen zu verstehen sind, soll auf Details der bereits vorliegenden Ergebnisse nicht eingegangen werden; dies ist Gegenstand laufender Doktor- bzw. Diplomarbeiten. Die Bänder wurden mit 25 bzw. 20 MeV Sauerstoffionen bestrahlt. Vor Bestrahlung lag die supraleitende Sprungtemperatur der $\text{Fe}_{20}\text{Zr}_{80}$ Proben bei 2.46K, das abgedünnte $\text{Fe}_{24}\text{Zr}_{76}$ Band zeigte keinen supraleitenden Phasenübergang oberhalb von 1.3K.

Während die Veränderung des Tieftemperaturwiderstandes ρ_{LT} bei der $\text{Fe}_{20}\text{Zr}_{80}$ Probe im Rahmen der (bei der verwendeten Kontaktierungsart verminderten) Meßgenauigkeit nicht signifikant ist, nimmt der Widerstand der $\text{Fe}_{24}\text{Zr}_{76}$ Probe bei Bestrahlung bis zu einer Dosis von $1.5 \cdot 10^{16} \text{ O/cm}^2$ um etwa 2.5% ab. (Der Temperaturkoeffizient der Fe-Zr Gläser ist negativ!). Die kritische Temperatur des bestrahlten $\text{Fe}_{20}\text{Zr}_{80}$ Bandes steigt bei kleinen Dosen ($\Phi t < 10^{14} \text{ O/cm}^2$) zunächst leicht an (von 2.46K auf 2.54K), um dann mit zunehmender Bestrahlungsdosis wieder abzufallen. Bei $\Phi t \approx 8 \cdot 10^{14} \text{ O/cm}^2$ beträgt die T_c -Abnahme verglichen mit dem Ausgangswert etwa 100mK.

Während im Röntgenspektrum der bestrahlten und raumtemperatur-erholten $\text{Fe}_{24}\text{Zr}_{76}$ Proben noch keine kristallinen Peaks zu erkennen sind, zeigt das bestrahlte $\text{Fe}_{20}\text{Zr}_{80}$ Band auf dem 1. Maximum der amorphen Matrix bereits deutliche Reflexe von α -Zr.

Die Bestrahlung von $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{10}\text{B}_{20}$ und $\text{Fe}_{20}\text{Zr}_{80}$ (bzw. $\text{Fe}_{24}\text{Zr}_{76}$) lassen deutlich erkennen, daß man die Ergebnisse von Bestrahlungsexperimenten, die an einem bestimmten System gewonnen wurden, nicht einfach auf andere Systeme übertragen kann. Der Be-

strahlungseffekt wird vermutlich stark von systemspezifischen Parametern (freie Energie Diagramm) bestimmt. Außerdem hängt er mit Sicherheit auch vom verwendeten Präparationsverfahren bzw. von den speziellen Herstellungsparametern ab (vor allem was aus der Flüssigkeit abgeschreckte metallische Gläser betrifft). Das Ergebnis einer Teilchenbestrahlung wird vermutlich stark vom Ausgangszustand des Probenmaterials beeinflusst. Von extremer Wichtigkeit ist hier z.B. die Frage, ob die Probe bereits unmittelbar nach der Herstellung kristalline Keime beinhaltet oder nicht.

Aus diesem Grund sind theoretische Voraussagen über das Bestrahlungsverhalten eines bestimmten amorphen Systems recht problematisch. Eine "hundertprozentige" Antwort kann wohl nur das Experiment geben.

E. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß der Nahordnung auf die elektrischen Transporteigenschaften und die supraleitenden Parameter des amorphen Legierungssystems $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ - hergestellt sowohl als kalt-kondensierter Film, als auch als aus der Schmelze abgeschrecktes Band - untersucht. Die Modifikation der kurzreichweitigen Ordnung wurde hierbei erzielt durch eine Tieftemperaturbestrahlung mit Schwerionen bzw. durch eine Wärmebehandlung der Proben bei Temperaturen unterhalb der Kristallisationstemperatur.

Die $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Filme im Konzentrationsbereich $0 < x < 35$ wurden durch D.C. Magnetron Sputtern auf flüssig-Stickstoff gekühlte Saphirsubstrate hergestellt. Die Präparation der aus der Schmelze abgeschreckten metallischen Gläser erfolgte nach dem Melt-Spinning Verfahren. Die as-cast Bänder wurden, um eine Implantation des Projektils bei der Bestrahlung zu vermeiden, durch Schleifen auf eine Dicke von $4\text{-}5\mu\text{m}$ abgedünnt.

Zur Charakterisierung des Ausgangszustands der gesputterten Filme in Abhängigkeit der Borkonzentration bzw. der Präparationsbedingungen wurden systematische Röntgenanalysen durchgeführt. Außerdem wurde der elektrische Widerstand der Proben im Temperaturbereich zwischen 10 und 300K (bei manchen Filmen auch bis ca. 900K) aufgenommen, und die supraleitenden Parameter (kritische Temperatur T_c , resistive Übergangsbreite T_ϕ und Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes $B_{c2}(T)$) bestimmt. Die Stöchiometrie verschiedener Dünnschichten wurde hierbei durch kombinierte Rückstreu- und Rückstoßanalyse mit 30 MeV Schwefelionen bzw. durch quantitative Augerelektrovenspektroskopie ermittelt.

Alle gesputterten Filme zeigen bis $x = 35$ Röntgenspektren, die typisch für amorphe Systeme sind. Bei keinem Film konnten Anzeichen kristalliner Phasen festgestellt werden. Das 1. Maximum in den gemessenen Röntgeninterferenzspektren wird mit zunehmendem

Borgehalt stark verbreitert. Dies kann als eine zunehmende Verschmierung der einzelnen Koordinationsschalen mit steigender Borkonzentration interpretiert werden. Während der spezifische Widerstand der amorphen $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Filme bis $x = 35$ im Rahmen der Meßgenauigkeit nahezu unverändert bleibt, sinkt bei einer Erhöhung des Borgehalts die kritische Temperatur der kalt-kondensierten Schichten linear mit einer Steigung von $110\text{mK/at\%}$. Die Sprungtemperatur für amorphes $\text{Mo}_{60}\text{Ru}_{40}$ beträgt 8.4K . Auch die Übergangsbreite T_ϕ des resistiven Phasenübergangs hängt in systematischer Weise von der Borkonzentration x ab. Sie steigt von 4mK für $x = 0$ bis auf etwa 90 mK für $x = 35$.

Man findet eine starke Abhängigkeit des elektrischen Widerstands und dessen Bestrahlungsverhaltens vom bei der Herstellung durch Sputtern eingestellten Argonpartialdruck p_{Ar} . Während bei Filmen, die bei $p_{\text{Ar}} < 2 \cdot 10^{-2}\text{mbar}$ aufgestäubt wurden, der spezifische Widerstand unabhängig vom Edelgasdruck ist und einen für amorphe Verbindungen typischen Wert ($160\text{--}180\ \mu\Omega\text{cm}$) besitzt, steigt ρ für Argondrucke über $2 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ stark an. Bei $p_{\text{Ar}} = 4 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ liegt der spezifische Widerstand bereits in der Größenordnung von $1000\ \mu\Omega\text{cm}$. Dies ist vermutlich auf ein Zusammenklustern der abgesputterten Atome oder ganzer Atomgruppen bei höheren Gasdrücken zurückzuführen, was in einer lose zusammenhängenden, granularen Struktur der Filme resultiert. Bei Bestrahlung wird die gesamte Struktur wieder homogenisiert.

Die gesputterten Dünnschichten wurden mit 20 MeV Schwefelionen, die flüssig-abgeschreckten Proben mit 25 MeV Sauerstoffionen bei tiefen Temperaturen bestrahlt. Die Bestrahlungstemperatur lag für Filme unter 30K und für "gespritzte" Gläser unter etwa 80K . Die maximalen Defektkonzentrationen betrugen 0.4 Verlagerungen pro Atom (dpa) für die S-Bestrahlung. Im Anschluß an die Bestrahlung wurde ein isochrones Ausheilprogramm bis Raumtemperatur durchgeführt.

Der Tieftemperaturwiderstand $\rho_{\text{LT}} = \rho(25\text{K})$ der amorphen $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Filme sinkt bei Bestrahlung und sättigt bei

Dosen $> 5 \cdot 10^{14} \text{ S/cm}^2$; die maximale Widerstandsabnahme beträgt etwa 3%. Hierbei ist die Abnahme des Widerstands systematisch mit der Borkonzentration x korreliert. Die bestrahlungsinduzierte Reduktion von ρ_{LT} wird mit steigendem Borgehalt größer. Die supraleitende Übergangstemperatur T_C wird bei Bestrahlung um maximal 0.5K erhöht. Auch hier sättigt T_C wieder nach Fluenzen von ca. $5 \cdot 10^{14} \text{ S/cm}^2$ und die T_C -Erhöhung wird mit zunehmendem x immer stärker. Bei Erwärmung bis Raumtemperatur heilt ein wesentlicher Teil der Bestrahlungseffekte wieder aus.

Die Röntgenanalysen nach Bestrahlung und Raumtemperatur-Erholung zeigen, daß die Filme auch nach Bestrahlung amorph bleiben. Die Halbwertsbreiten des 1. Maximums in der Röntgenintensität werden durch die Bestrahlung signifikant erhöht. Dies deutet auf eine Reduktion der Nahordnung in der amorphen Struktur hin. Um diesen experimentellen Hinweis zu überprüfen und um weitere Aussagen über die bestrahlungsinduzierte Modifikation der Nahordnung zu gewinnen, wurden an gesputterten $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Filmen Anlaßexperimente bis maximal 650°C durchgeführt. Die Proben wurden hierbei für jeweils 1h im Vakuum bei verschiedenen Temperaturen T_A ausgelagert. Die durch das Tempern in der amorphen Struktur ausgelösten Relaxationsprozesse führen zu einer Erhöhung der strukturellen Nahordnung. Dies äußert sich experimentell in einer systematischen Abnahme der Halbwertsbreiten des 1. Maximums im Röntgenspektrum mit steigender Anlaßtemperatur. Die parallel zur Wärmebehandlung gemessenen Probenparameter ρ und T_C verhalten sich vollkommen gegensätzlich zur Ionenbestrahlung; der Widerstand der Filme wird erhöht und die kritische Temperatur nimmt ab.

Daß die Bestrahlung tatsächlich als umgekehrter Prozeß zur strukturellen Relaxation angesehen werden muß, macht die Bestrahlung vorher relaxierter Filme deutlich. Die Bestrahlungseffekte werden hierbei mit zunehmender Auslagerungstemperatur immer ausgeprägter. Nach Bestrahlung bis zur T_C - und ρ_{LT} -Sättigung sind die Veränderungen aller physikalischen Parameter verglichen mit den Werten unmittelbar nach der Präparation in allen Filmen

völlig identisch und unabhängig von der vorangegangenen Wärmebehandlung. Auch das für alle bestrahlten Filme gleiche Ausheilverhalten weist darauf hin, daß die Proben nach Bestrahlung dieselbe amorphe Struktur bzw. Nahordnung besitzen.

Durch die Bestrahlung mit Schwerionen werden bei $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ Dünnschichten die Strukturen im Röntgenspektrum verbreitert. Im Rahmen des erweiterten Ziman-Modells zur Berechnung des elektrischen Widerstandes amorpher Verbindungen kann die Widerstandsabnahme bei Bestrahlung durch die auftretende Verschmierung des 1. Maximums in der Strukturfunktion $S(k)$ gedeutet werden. Dies ist in völliger Analogie zur Interpretation eines negativen Temperaturkoeffizienten $d\rho/dT$ für metallische Gläser in diesem Modell zu sehen.

Eine Analyse der aus der Steigung des oberen kritischen Feldes in der Nähe von T_c und dem elektrischen Widerstand gewonnenen elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ ergibt zwar in der Regel eine Zunahme (Abnahme) von $N(E_F)$ mit steigender (fallender) Übergangstemperatur T_c , jedoch ändert sich $N(E_F)$ nicht in systematischer Weise mit T_c . Die durch die Modifikation der Nahordnung induzierte Variation der supraleitenden Sprungtemperatur muß deshalb offenbar - neben Veränderungen in der elektronischen Zustandsdichte - auch durch Effekte der Elektron-Phonon-Kopplung bzw. des Phononenspektrums beeinflußt werden.

Die supraleitende Sprungtemperatur aus der Schmelze abgeschreckter $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ Bänder wird bei Bestrahlung annähernd parallel zum bestrahlten Dünnschicht der gleichen Zusammensetzung erhöht. Man stellt aber fest, daß bei metallischen Gläsern die Details der Bestrahlungseffekte doch von Probe zu Probe variieren können. Dies muß wohl auf präparativ-bedingte Unterschiede in der Struktur zurückgeführt werden. Die Reproduzierbarkeit struktureller Details scheint in aus der Flüssigkeit abgeschreckten Gläsern geringer zu sein als bei gesputterten Dünnschichten. Das Auftreten ausgeprägter Stufen im resistiv gemessenen

Phasenübergang und die Existenz von Probenbereichen mit nahezu dem Sättigungs- T_c nach relativ geringen Dosen weisen darauf hin, daß bei Bändern bereits durch kleine Ionenfluenzen ausgedehnte Gebiete mit erheblich reduzierter Nahordnung erzeugt werden. Als mögliche Ursache hierfür wird der Abbau innerer Spannungszustände durch die ausgelösten Verlagerungskaskaden diskutiert. Diese inneren Spannungen könnten z.B. während der Präparation eingefroren werden. Bei gesputterten Filmen ist dies nur in weit geringerem Maße zu erwarten. Die Schwerionenbestrahlung führt zu einem makroskopischen Wachstum der Bänder. Dies resultiert in einem Anstieg des Tieftemperaturwiderstandes ohne Sättigungsverhalten im untersuchten Dosisbereich.

Die am Rande dieser Arbeit durchgeführten Bestrahlungen von nicht-supraleitenden, flüssig-abgeschreckten $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{10}\text{B}_{20}$ Bändern mit 15 MeV He-Ionen und metallischen Gläsern des Fe-Zr Systems ($T_c \approx 1.5\text{--}2.5\text{K}$) mit 25 (20) MeV O-Ionen zeigen, daß die bei $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ gewonnenen Vorstellungen nicht einfach auf andere amorphe Legierungen übertragbar sind. Hier sind systemspezifische Parameter und mit Sicherheit auch die Art des speziellen Herstellungsverfahrens bzw. Details der Präparationsbedingungen, die die amorphe Ausgangsstruktur bestimmen, von entscheidender Bedeutung.

F. LITERATURVERZEICHNIS

- Adrian, H., Ischenko, G., Lehmann, M., Müller, P., Braun, H., and Linker, G., J. Less. Common Met. 62, 99 (1978)
- Anderson, P.W., J. Phys. Chem. Solids 11, 26 (1959)
- Bardeen, J., Cooper, L.N., and Schrieffer, J.R., Phys. Rev. B 108, 1175 (1957)
- Belitz, D. and Götze, W., J. Phys. C 15, 981 (1982)
- Belitz, D. and Schirmacher, W., J. Phys. C 16, 913 (1983)
- Bennemann, K., in "Liquid and Amorphous Metals", ed. by E. Lüscher and H. Coufal, Sijthoff & Noordhoff, Alphen aan den Rijn 1980, p. 253
- Bennett, C.H., J. Appl. Phys. 43, 2727 (1972)
- Bennett, C.H., Chaudhari, P., Moruzzi, V., and Steinhardt, P., Phil. Mag. 40, 485 (1979)
- Bergmann, G., Phys. Rev. B 3, 3797 (1971)
- Bergmann, G., Phys. Rep. 27C, 159 (1976)
- Bernal, J.D., Nature 183, 141 (1959)
- Bieger, J., Adrian, H., Müller, P., Saemann-Ischenko, G., and Haase, E.L., Solid State Commun. 36, 979 (1980)
- Bieger, J., Dissertation (1983)
- Born, M. and Huang, K., "Dynamical Theory of Crystal Lattices", Clarendon Press, Oxford, 1954

Brenner, K., Diplomarbeit (1982)

Buckel, W. and Hilsch, R., Z. Physik 138, 109 (1954)

Cargill, G.S., AIP Conf. Proc. 18, 631 (1974)

Cargill III, G.S., in "Solid State Physics", Vol. 30, ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, Academic Press, New York, 1975, p. 227

Carter, W.L., Poon, S.J., Hull, G.W., and Getalle, T.H., Solid State Commun. 39, 41 (1981)

Chen, H.S., Leamy, H.J., and Barmatz, M., J. Non-Cryst. Solids 5, 444 (1971)

Chen, H.S., Mater. Sci. Eng. 23, 151 (1976)

Chen, H.S., Rep. Prog. Phys. 43, 23 (1980)

Clemens, B.M., Johnson, W.L., and Bennett, J., J. Appl. Phys. 51, 1116 (1980)

Collver, M.M. and Hammond, R.H., Phys. Rev. Lett. 30, 92 (1973)

Cote, P.J. and Meisel, L.V., in "Glassy Metals I", ed. by H.-J. Güntherodt and H. Beck, Springer Berlin Heidelberg New York 1981, p. 141

Dew-Hughes, D., in "Treatise on Material Science and Technology", ed. by H. Herman, Academic Press, New York, 1979, Vol. 14, p. 17

Doi, K., Kayano, H., and Masumoto, T., J. Appl. Cryst. 11, 605 (1978)

Duwez, P., Trans. of ASM 60, 607 (1967)

- Egami, T., J. Mater. Sci. 13, 2587 (1978)
- Egami, T., Maeda, K., and Vitek, V., Phil. Mag. A41, 883 (1980)
- Eliashberg, G.M., Sov. Phys. JETP 11, 696 (1960)
- Faber, T.E. and Ziman, J.M., Phil. Mag. 11, 153 (1965)
- Frank, F.C., Proc. R. Soc. A215, 43 (1952)
- Gilman, J.J., Physics Today May, p. 46 (1975)
- Ginzburg, V.L. and Landau, L.D., Zh. Eksp. Theor. Fiz. 20, 1064 (1950)
- Götze, W., Solid State Commun 27, 1393 (1978)
- Götze, W., J. Phys C 12, 1279 (1979)
- Gonser, U. and Wagner, H., in "Liquid and Amorphous Metals", ed. by E. Lüscher and H. Coufal, Sijthoff & Noordhoff, Alphen aan den Rijn, 1980, p. 421
- Güntherodt, H.-J., Adv. in Solid State Physics 17, 25 (1977)
- Güntherodt, H.-J. and Künzi, H.U., in "Metallic Glasses", ed. by J.J. Gilman and H. J. Leamy, American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1978), p. 247
- Harrison, W.A., "Solid State Theory", McCraw-Hill Book Company, New York 1970
- Heimendahl, L.V., J. Phys. F. 5, L141 (1975)
- Hertel, G., Diplomarbeit (1981)

- Hillairet, J., Balanzat, E., Bigot, J., and Künzi, H.U., J. Phys. 41, C8-854 (1980)
- Jäckle, J. and Froböse, K., J. Phys. F10, 471 (1980)
- Johnson, W.L., Poon, S.J., and Duwez, P., Phys. Rev. B11, 150 (1975)
- Johnson, W.L., Poon, S.J., Durand, J., and Duwez, P., Phys. Rev. B 18, 206 (1978)
- Johnson, W.L. and Williams, A.R., Phys. Rev. B 20, 1640 (1979)
- Johnson, W.L., J. de Physique C8, 731 (1980)
- Johnson, W.L., in "Glassy Metals I", ed. by H.-J. Güntherodt and H. Beck, Springer Berlin Heidelberg New York, 1981, p. 191
- Jonson, M. and Girvin, S.M., Phys. Rev. Lett. 43, 1447 (1979)
- Klaumünzer, S., Schumacher, G., Rentsch, S., Vogl, G., Söldner, L., and Bieger, J., Acta Metall. 30, 1493 (1982)
- Klaumünzer, S. and Schumacher, G., Phys. Rev. Lett. 51, 1987 (1983)
- Klement, W., Willens, R.H., and Duwez, P., Nature 187, 869 (1960)
- Klug, H.P. and Alexander, L.E., "X-ray Diffraction Procedures", ed. by John Wiley & Sons, New York, 1974, p. 656
- Koch, C.C., Kroeger, D.M., Lin, J.S., Scarbrough, J.O., Johnson, W.L., and Anderson, A.C., Phys. Rev. B 27, 1586 (1983)
- Köster, U. and Herold, U., in "Glassy Metals I", ed. by H.-J. Güntherodt and H. Beck, Springer, Berlin Heidelberg New York, 1981, p. 225

- Kramer, E.A., Johnson, W.L., and Cline, C., Appl. Phys. Lett. 35, 815 (1979)
- Kubo, R., J. Phys. Soc. Jap. 12, 570 (1957)
- Lesueur, D., Rad. Effects 24, 101 (1975)
- Liebermann, H.H., Graham Jr., C.D., and Flanders, P.J., IEEE Trans. Mag. 13, 1541 (1977)
- Masumoto, T. and Maddin, R., Mat. Sci. Eng. 19, 1 (1975)
- Matthias, B.T., "Progress in Low Temperature Physics", Interscience, New York, 1957, Vol. 2, p. 138
- McMillan, W.L., Phys. Rev. 167, 331 (1968)
- Missell, F.P. and Frota-Pessôa, S., Solid State Commun. 40, 379 (1981)
- Mooij, J.H., Phys. Status Solidi A17, 521 (1973)
- Nagel, S.R. and Tauc, J., Phys. Rev. Lett. 35, 380 (1975)
- Nölscher, C., Dissertation 1984
- Orlando, T.P., McNiff, E.J., Foner, S., and Beasley, M.R., Phys. Rev. B 19, 4545 (1979)
- Perenboom, J.A.A.J., Wyder, P., and Meier, F., Phys. Rep. 78, 175 (1981)
- Pietrokovsky, P., Rev. Sci. Instrum. 34, 455 (1963)
- Polk, D.E., Scr. Met. 4, 117 (1970)

- Rhyne, J.J., Pichart, S., and Alperin, H.A., AIP Conf. Proc. 18, 563 (1974)
- Schiøtt, H.E. and Thomsen, P.V., Rad. Eff. 14, 39 (1972)
- Slater, J.C., Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- Söldner, L., Diplomarbeit (1980)
- Spaepen, F. and Turnbull, D., in "Rapidly Quenched Metals" ed. by N.J. Grant and B.C. Giessen, MIT Press, Cambridge MA, 1976, p. 256
- Tenhover, M., Johnson, W.L., and Tsuei, C.C., Solid State Commun. 38, 53 (1981)
- Valenkov, N. and Porai-Koshits, E., Z. Krist. 95, 195 (1937)
- Varma, C.M. and Dynes, R.C., in "Superconductivity in d- and f-Band-Metals", ed. by D.H. Douglass, Plenum, New York, (1976)
- Warren, B.E., in "X-ray Diffraction", Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1969, chap. 10
- Werthamer, N.R., Helfand, E., and Hohenberg, P.C., Phys. Rev. 147, 295 (1966)
- Williams, A., and Johnson, W.L., J. of Non-Cryst. Solids 34, 121 (1979)
- Wong, J., in "Glassy Metals I", ed. by H.-J. Güntherodt and H. Beck, Springer, Berlin Heidelberg New York, 1981, p. 45
- Woznik, W., Diplomarbeit (1981)
- Yeh, X.L., Samwer, K., and Johnson, W.L., Appl. Phys. Lett. 42, 242 (1983)

Zachariasen, W.H., J. Am. Chem. Soc. 54, 3841 (1932)

Zibold, G., Physik in unserer Zeit 11 (5), 130 (1980)

Ziman, J.M., Phil. Mag. 6, 1013 (1961)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz besonders bei Herrn Prof. Dr. G. Saemann-Ischenko für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stetiges Interesse an ihrem Fortgang und die angenehme Zusammenarbeit bedanken. Er hat die besten Voraussetzungen für die Durchführung dieser Arbeit geschaffen.

Weiter gilt mein Dank vor allem den Herren Dr. H. Adrian und Dr. J. Bieger, die durch zahlreiche klärende Diskussionen und ihre tatkräftige Unterstützung viel zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Für ihre ständige Hilfe bei der Durchführung der umfangreichen Bestrahlungsexperimente möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Gruppe bedanken: R. Adlwarth, R. Behrle, F. Bömmel, U. Hagen, B. Hensel, G. Holter, M. Kerling, B. Kandolf, R. Köllner, G. Lamatsch, R. Knauf, Dr. M. Lehmann, A. Meinelt, R. Müller, C. Nölscher, F. Pfirsch, W. Schmidt, B. Schuster, H. Stüwe, T. Theiler, A. Thomä und W. Woznik.

Außerdem danke ich allen Beschäftigten der gemeinschaftlichen Einrichtungen des physikalischen Instituts - an deren Spitze vor allem den Herren Muhr, Heimpel, Merkel, Nickl und Harrer - für die gute Zusammenarbeit und die sorgfältige Ausführung der angefallenen Arbeiten. Frau Chucholowius hat die meisten Zeichnungen angefertigt; ihr gilt ebenfalls mein Dank.

Den Kollegen aus dem Institut für Metallphysik der Universität Göttingen, und hier in erster Linie Herrn J. Wecker, bin ich für die Herstellung und Überlassung verschiedener metallischer Gläser zu Dank verpflichtet.

Ein ganz herzliches Dankeschön verdient meine Frau Karin. Sie hat nicht nur die Rückstreuanalysen durchgeführt und die Reinschrift dieser Arbeit angefertigt, sondern war mir darüberhinaus während der gesamten Arbeit mit Rat und Tat zur Seite

gestanden.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken ohne deren in jeder Hinsicht gewährte Unterstützung ein Studium der Physik nicht möglich gewesen wäre.

Lebenslauf

14.03.1955 geboren in Schwaig b. Nbg.
Eltern: Hans Söldner, Verwaltungsangestellter
Käthe Söldner, geb. Deifel, Hausfrau

1961 - 1965 Besuch der Volksschule in Schwaig

1965 - 1974 Besuch des humanistischen Melanchton Gymnasiums in
Nürnberg

Juni 1974 Abitur

WS 1974/75 Immatrikulation für das Studium der Physik an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

November 1976 Diplom-Vorprüfung in Physik

Oktober 1978 Diplomarbeit am Physikalischen Institut bei Prof.
- Juli 1980 G. Saemann-Ischenko

Juli 1980 Diplom-Hauptprüfung in Physik

August 1980 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Physikalischen
- Juni 1982 Institut, Beginn des Promotionsstudiums

seit Juni 1982 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaft-
lichen Assistenten an der hiesigen Universität

27.08.1983 Heirat mit Karin Brenner

